

**Oxidative Halogenierung von
Trifluormethylsulfenylaminen
und Einfluß der CF_3S -Gruppe
auf Schwefel-Stickstoff-Systeme**

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
RÜDIGER WALZ
aus Gelsenkirchen

Bochum 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Oxidative Halogenierung von
Trifluormethylsulfenylaminen
und Einfluß der CF_3S -Gruppe
auf Schwefel-Stickstoff-Systeme**

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
RÜDIGER WALZ
aus Gelsenkirchen

Bochum 1984

Die relative Höhe der ...
...
...
...
...

DISSENTATION
...
...
...
...
...

...
...
...

Referent: Professor Dr. mult. A. Haas
Korreferent: Professor Dr. K. Wieghardt
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 1984

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Januar 1981 bis März 1984 am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. mult. A. Haas

danke ich herzlich für wertvolle
Anregungen und die wohlwollende
Förderung meiner Arbeit.

Verzeichnis der besetzten Stellen

1. 1901

2. 1902

Verzeichnis der besetzten Stellen

1. 1901

2. 1902

3. 1903

4. 1904

Meinen Eltern in Dankbarkeit

5. 1905

6. 1906

7. 1907

8. 1908

9. 1909

10. 1910

11. 1911

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

Me Methyl

Et Ethyl

Substanzbezeichnungen

$\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NF}$ (1)

$\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (2)

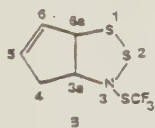
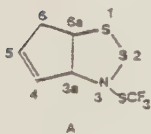
$\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NCl}$ (3)

$\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{BCl}_2$, dimer (4)

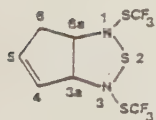
$\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{SCF}_3$ (5)

$\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{N}-\text{SCF}_3$ (6)

$\text{CF}_3-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{S}$ (7)



(8)A, (8)B



(9)

$\text{CF}_3\text{SS}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SSCF}_3$ (10)

$\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ (11)

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2.	Versuchsergebnisse und Folgerungen.....	4
2.1.	Darstellung von Sulfimiden durch oxidati- ve Halogenierung von $\text{CF}_3\text{S-N}$ -Verbindungen..	4
2.1.1.	Umsetzung des Trifluormethyl-bis(tri- methylsilyl)amins mit Halogenen.....	4
2.1.1.1.	Reaktionen des $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Fluor....	5
2.1.1.2.	Reaktionen des $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Chlor....	8
2.1.1.2.1.	Bildung der Zwischenstufe $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3$..	8
2.1.1.2.2.	Reaktionen von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ mit Chlor und Chlormonofluorid.....	10
2.1.1.2.3.	Reaktion von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ mit HCl	12
2.1.1.2.4.	Reaktion von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ mit CF_3SCl	14
2.1.1.2.5.	Reaktion von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ mit BCl_3	15
2.1.1.3.	Reaktionen von $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Brom und Jod.....	18
2.1.1.4.	Reaktionen von $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ClF	19
2.1.2.	Reaktionen der Amine $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ und CF_3SNH_2 mit Chlor und Fluor.....	20
2.1.2.1.	Reaktionen von CF_3SNH_2 mit Chlor und Fluor.....	20
2.1.2.2.	Reaktion von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ mit Fluor und Chlor.....	22

2.2.	Reaktionen des CF_3SNH_2 mit multifunktionellen Molekülen.....	24
2.2.1.	Reaktionen des CF_3SNH_2 mit Schwefelhalogeniden der Oxidationsstufe IV und VI.....	24
2.2.1.1.	Reaktion des CF_3SNH_2 mit SOCl_2	24
2.2.1.2.	Reaktion des CF_3SNH_2 mit CF_3SF_3	26
2.2.2.	Reaktionen von CF_3SNH_2 mit Schwefelhalogeniden der Oxidationsstufe I und II.....	30
2.2.2.1.	Reaktion von CF_3SNH_2 mit SOCl_2	30
2.2.2.2.	Reaktion des CF_3SNH_2 mit S_2Cl_2 , Bildung des Thiosulfinylamins.....	31
2.2.2.2.1.	Zerfall des $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$	37
2.2.2.2.2.	Halogenierung des $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ mit Chlor und HgF_2	38
2.2.2.2.3.	Cycloaddition von $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ an Cyclopentadien.....	40
2.3.	Destabilisierende Wirkung der CF_3S -Gruppe auf Schwefel-Stickstoff-Ringsysteme.....	43
2.3.1.	Wirkung der CF_3S -Gruppe auf $\text{S}_3\text{N}_2=$	43
2.3.2.	Reaktion von $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ mit CF_3SNH_2	46
2.3.3.	Einfluß der CF_3S -Gruppe auf S_3N_3^+ und S_4N_3^+	47
3.	Spektroskopische Untersuchungen.....	49
3.1.	Infrarotspektren.....	49

3.2.	NMR-Spektren.....	49
3.2.1.	^{19}F -NMR-Spektren.....	49
3.2.2.	^{13}C -NMR-Spektren.....	52
3.2.3.	^1H -NMR-Spektren.....	56
3.2.4.	Massenspektren.....	58
4.	Experimenteller Teil.....	59
4.1.	Ausgangsverbindungen.....	59
4.2.	Analysenmethoden.....	61
4.3.	Beschreibung der Versuche.....	62
5.	Zusammenfassung.....	77
6.	Literaturverzeichnis.....	81

1. Einleitung und Aufgabenstellung

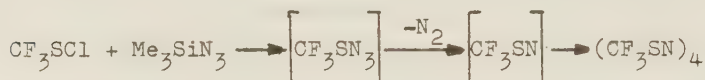
Die Chemie der Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen ist in den letzten 15 Jahren besonders intensiv untersucht worden. Ringförmige substituierte Schwefel-Stickstoffverbindungen und kleine Moleküle mit einer S^{IV} -N-Doppelbindung stießen in der Grundlagenforschung auf großes Interesse. Übersicht hierüber geben u.a. die Arbeiten von H.W. Roesky ¹⁾, J.M. Shreeve ²⁾ und A. Haas ³⁾.

Die CF_3S^{II} - und CF_3S-N -Gruppierungen sind inzwischen in vielen organischen Ringverbindungen als Substituenten eingesetzt worden, jedoch sind Substitutionen an S-N-Ringverbindungen durch CF_3S - und CF_3SN -Gruppen bisher unbekannt. Die CF_3S -Gruppe wurde in ihrem chemischen Verhalten als chlorähnlich in ein übergreifendes Konzept eingeordnet, es fehlen aber noch die entsprechenden CF_3S -substituierten S-N-Ringverbindungen in den aufgestellten Vergleichen ⁴⁾.

Schwierigkeiten bereiten die leichten Wechsel der Oxidationsstufe des Schwefels in diesen Verbindungen, sowie die daraus resultierenden unübersichtlichen Reaktionswege und häufig instabilen Produkte.

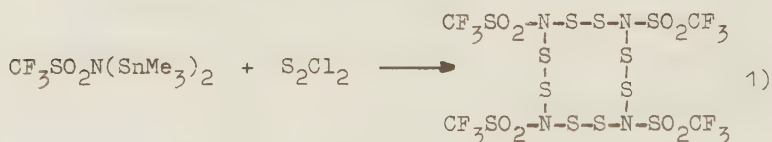
In Zusammenhang mit Untersuchungen der CF_3S -substituierten S-N-Verbindungen sind Reaktionen der CF_3S -Gruppe selbst von Interesse. Das Untersuchungsgebiet soll auf die CF_3S -substituierten Amine beschränkt werden, da die Oxidation der CF_3S -Gruppe an

Kohlenstoff ⁵⁾, Selen ⁶⁾ oder auch Schwefel ⁷⁾ gebunden hinreichend bekannt ist. Ebenfalls wurden Oxidationen mit am Stickstoff CF_3S -substituierten Carboimiden durchgeführt ⁸⁾. Bekannt ist auch der Fall einer Disproportionierung zwischen Schwefel und Stickstoff ⁹⁾.



Als Reaktionspartner sollen in dieser Arbeit Halogenide eingesetzt werden, deren Umsatz mit CF_3S -Aminen unbekannt ist.

Ein weiterer Aspekt ist der Einfluß der $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}$ -Gruppe am Stickstoff auf die Bildung von Monomeren oder Ring-systemen, die in der CF_3SO_2^- und in der organischen Chemie bekannt sind.



Hier bieten sich einmal die Reaktionen von multifunktio-nellen Molekülen mit Trifluormethylsulphenylamin zu Ringen oder Mehrfachbindungen, als auch die Substitution an vorgebildeten S-N-Ringen an.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wird auf Analogien oder Unterschiede zu isostrukturellen Kohlenstoffverbindungen hingewiesen.

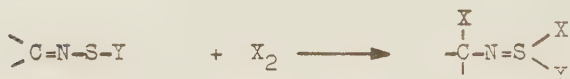
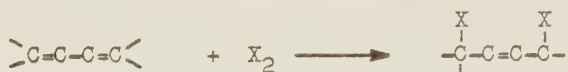
2. Versuchsergebnisse und Folgerungen

2.1. Darstellung von Sulfimiden durch oxidative

Halogenierung von $\text{CF}_3\text{S-N}$ -Verbindungen

2.1.1. Umsetzung des Trifluormethylsulphenyl-bis(trimethylsilyl)amins mit Halogenen

J. Varwig und R. Mews ⁸⁾ verglichen das System $(\text{CF}_3)_2\text{C=N-S-Y}$ ($\text{Y} = \text{F}, \text{CF}_3$) mit einem um eine Bindung verkürzten Diensystem, dessen zweite Doppelbindung durch den oxidierbaren Schwefel ersetzt ist. So tritt z.B. statt der bekannten 1,4 Addition eine 1,3 Addition unter gleichzeitiger Oxidation des Schwefels auf.

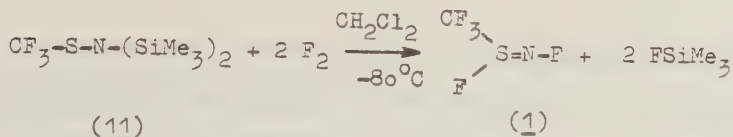


$\text{X} = \text{CF}_3\text{NO}^*, (\text{CF}_3)_2\text{NO}^*, \text{F}$ (in Form von XeF_2)

Bei diesen Reaktionen stellten J. Varwig und R. Mews eine außerordentlich leichte Oxidierbarkeit der Schwefels fest. Es ist von Interesse zu untersuchen, inwieweit die leichte Oxidierbarkeit des Schwefels in einem System mit guten Abgangsgruppen am Stickstoff ausgenutzt werden kann. Als Ausgangsprodukt ist Trifluormethyl-bis(trimethylsilyl)amin, $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$), ¹⁰⁾ (11) geeignet. Im folgenden werden vor allen Dingen die Reaktionen mit den Halogenen untersucht.

2.1.1.1. Reaktionen des $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Fluor

Setzt man (11) in Methylenchlorid bei -80°C unter starkem Rühren mit Fluor um, erhält man das S-Trifluor-methyl-difluor-sulfimid, (1) .



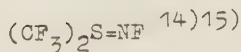
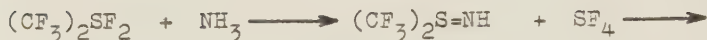
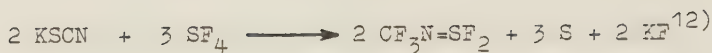
(1) ist ein farbloses Gas, das bei 10°C siedet und langsam mit Glas unter Bildung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$, NH_4F und SiF_4 reagiert.

Das analoge Carboimid $\text{CF}_3\text{C(F)=NF}$ wurde 1963 von J.B. Hynes ¹⁹⁾ durch Fluorierung von $(\text{CF}_3\text{CN})_3$ bzw. CF_3CN ¹⁷⁾⁻²¹⁾ dargestellt. Bei der Hydrolyse entsteht Trifluoressigsäure, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Das analoge $(\text{CF}_3\text{SN})_3$ und das Monomere, CF_3SN , stehen in der Schwefel-Stickstoff-Chemie in präparativen Mengen nicht zur Verfügung. $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ ⁷⁾ reagiert nicht in der gewünschten Weise mit Fluor. Bei tiefen Temperaturen (-80°C) tritt keine Reaktion ein. Erhöht man die Temperatur, reagiert Fluor heftig unter Bildung einer Vielzahl an Zersetzungsprodukten.

Andere, mit Halogen und CF_3 -Gruppe substituierte, isomere Sulfimide sind schon seit längerem bekannt.

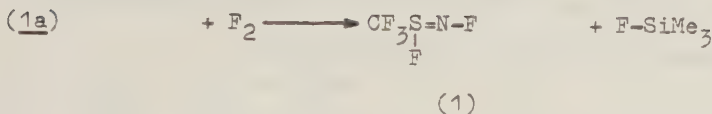
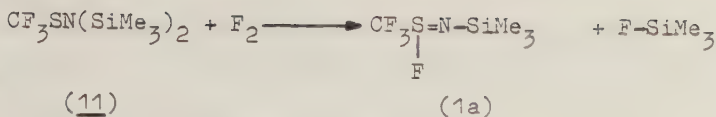




In diesen Fällen sind stets zwei CF_3 -Gruppen oder zwei Halogenatome am Schwefel gebunden. Sulfinide mit Halogen und CF_3 -Gruppe am Schwefel sind nur mit größeren Resten am Stickstoff bekannt:



Die Halogenierung der S-N-Bindung erschließt einen neuen Verbindungstyp $\text{CF}_3\text{S}(\text{X})=\text{NX}$ mit X = Chlor, Fluor. Eine zu (1) isomere Verbindung mit zweiwertigem Schwefel, CF_3SNF_2 , wird aus N_2F_4 und CF_3SSCF_3 unter Bestrahlung mit UV-Licht dargestellt ²²⁾. Von dieser Verbindung ist keine Umlagerung zu (1) beobachtet worden. Die Zugabe von CHCl_3 zur Reaktionsmischung führt zu einer Steigerung der Ausbeute bei der Reaktion von (11) mit Fluor zu (1). Nach D.H.R. Barton et al. ¹¹⁾ begünstigt die Zugabe von CHCl_3 bei Fluorierungen den ionischen Mechanismus. Für die Reaktion von (11) mit Fluor läßt sich daher ein ionischer Mechanismus vermuten.



Die Isolierung der Zwischenstufe (1a) bei der Fluorierung von (11) gelingt nicht, jedoch ist im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -80 ppm ein breites Singulett zu beobachten, das nach weiterem Einleiten von Fluor unter Bildung des Endproduktes (1) verschwindet.

Dieses Signal ist wie das Signal der $\text{CF}_3\text{S}^{\text{IV}}$ -Gruppe im Molekül $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NSCF}_3$ lediglich verbreitert und zeigt keine Aufspaltung. Das Signal der S-F-Gruppe konnte nicht beobachtet werden und ist wie beim $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NSCF}_3$ vermutlich sehr breit und somit nur schwer im ^{19}F -NMR-Spektrum auszumachen.

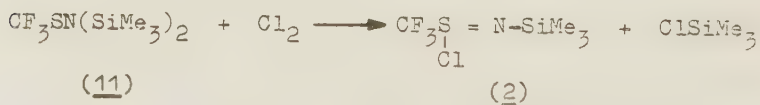
Bei der Chlorierung kann gezeigt werden, daß eine zu (1a) analoge Zwischenstufe auftritt und somit der angegebene Mechanismus für die Fluorierung sehr wahrscheinlich ist.

2.1.1.2. Reaktionen von $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Chlor

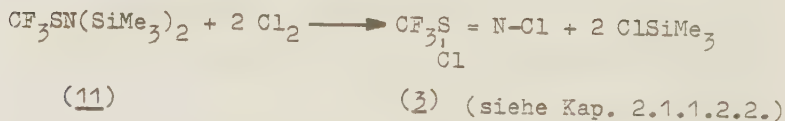
Die Reaktionen von (11) mit Chlor verlaufen wesentlich weniger heftig als die mit Fluor, und es entstehen bei sorgfältigem Arbeiten keine Nebenprodukte.

2.1.1.2.1. Bildung der Zwischenstufe $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$

Setzt man (11) mit der stöchiometrischen Menge Chlor bei -50°C unter heftigem Rühren langsam um, entsteht ausschließlich das S-Trifluormethyl-S-chlor-N-trimethylsilyl-sulfimid, (2) .



Es handelt sich hierbei um die Zwischenstufe der vollständigen Chlorierung von (11).



Im ersten Schritt der Chlorierung wird der Schwefel oxidiert und nur eine SiMe_3 -Gruppe am Stickstoff substituiert. Dieser Schritt scheint wesentlich schneller abzulaufen als die zweite Substitution am Stickstoff,

da beim Umsatz von stöchiometrischen Mengen Chlor nur Spuren von (3) beobachtet werden können.

Die Existenz von (2) zeigt deutlich, daß bei der Chlorierung keine Umlagerung des Typs



abläuft.

(2) bildet die analoge Chlorverbindung zu der in Kapitel

2.1.1.1. vermuteten Zwischenstufe (1a). Auch hier

beobachtet man eine starke Verschiebung im ^{19}F -NMR-

Spektrum zu niedrigen Frequenzen, die schon Shreeve

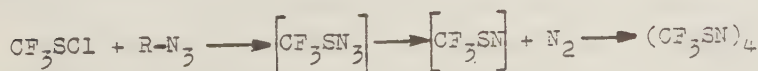
et al. ²⁴⁾ beim $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NSiMe}_3$ gemessen haben. So zeigt

(3) ein ^{19}F -NMR-Signal bei -60,2 ppm, (2) jedoch bei

-72,7 ppm. (2) ist eine leicht gelbe Flüssigkeit, die sich ab -40°C unter Trübung zersetzt.



Bielefeld und Haas ⁷⁾ stellten $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ auf einem anderen Syntheseweg her:



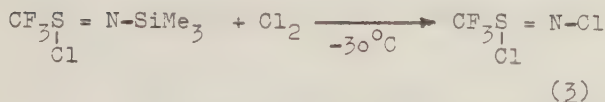
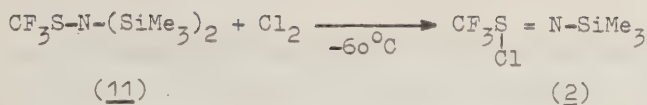
Sie ordneten ein vorübergehend erscheinendes ^{19}F -NMR-Signal bei -65 ppm dem intermediär entstehenden monomeren

CF_3SN zu. Ein Signal gleicher Verschiebung kann vorübergehend beim langsamen Auftauen von einer Probe von (2) beobachtet werden.

Die Darstellung und thermische Zersetzung von (2) machen $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ im präparativen Maßstab leicht zugänglich. $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ reagiert mit Chlor bei Raumtemperatur nur sehr langsam unter Bildung von CF_3SCl , wenig CF_3Cl und einem chlorhaltigen Schwefel-Stickstoff-Polymeren. $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ kann also als Substrat weder für die Chlorierung noch für die Fluorierung in analogen Reaktionen zu CF_3CN verwendet werden.

2.1.1.2.2. Reaktionen von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ mit Chlor und Chlormonofluorid

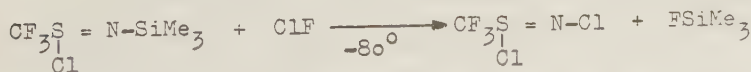
Setzt man (2) oder auch (11) direkt mit stöchiometrischen Mengen Chlor bei -30°C um, erhält man das S-Trifluormethyl-S-chlor-N-chlor-sulfimid, $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NCl}$ (3). Es handelt sich hierbei um eine gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von ca. 60°C (Zersetzung), die sich bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten u.a. zu CF_3SSCF_3 , CF_3SCl und $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ zersetzt. (3) reagiert bei Raumtemperatur nicht weiter mit Chlor, größere Konzentrationen an Chlor verlängern sogar die Lebensdauer des Produktes bei Raumtemperatur. (3) bildet das Endprodukt der Chlorierung von (11), die über die Zwischenstufe (2) verläuft.



Vermutungen, inwieweit Chlor elektrophil unter Bildung eines Kations, das unter Bildung der Doppelbindung umlagert, den Schwefel oder den Stickstoff angreift, wären im Augenblick rein spekulativ.

Das analoge Carboimid $\text{CF}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{NCl}$ wurde von Tullock²³⁾ in geringen Ausbeuten bei der Umsetzung von CF_3CN mit AgF und Cl_2 nachgewiesen. Die oxidative Chlorierung macht zu Carboimiden isostrukturelle Sulfimide zugänglich, die aufgrund des Fehlens der analogen Ausgangssubstanz in der Schwefel-Stickstoffchemie nicht ohne weiteres zu synthetisieren wären.

Da die Auftrennung der ähnlich siedenden Produkte (2) und ClSiMe_3 sehr langwierig und nur unter großen Verlusten an (3) zu bewerkstelligen ist, erscheint die Reaktion von (2) mit ClF hier günstiger. Das entstehende FSiMe_3 müßte sich leicht von (3) abkondensieren lassen. Die Reaktion



verläuft jedoch nicht ohne Nebenreaktionen. So werden

die S-CF₃- und die Si-CH₃- Bindung unter Bildung von CF₃Cl bzw. F₂SiMe₂ angegriffen. Das entstehende Produktgemisch ist für eine Aufarbeitung nicht geeignet.

2.1.1.2.3. Reaktion von CF₃S(Cl)=NSiMe₃ mit HCl

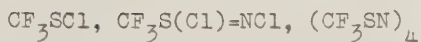
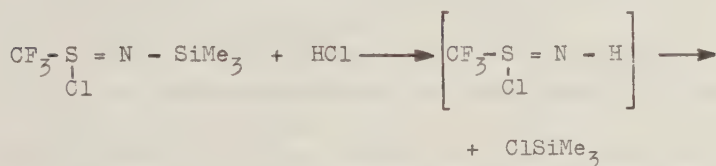
S.D.Morse und J.M.Shreeve ¹⁵⁾²⁴⁾ stellten durch folgende Reaktion den Grundkörper der S,S-Bis(trifluormethyl)sulfimide her.



Die Substitution des Wasserstoffatoms am Stickstoff durch Lithium führte zu einer wertvollen Ausgangsverbindung für viele N-substituierte S,S-Bis(trifluormethyl)sulfimide.

Bei dem analogen S-Trifluormethyl-S-chlorsulfimid ist zu erwarten, daß die Stabilität der Verbindung durch die gleichzeitige Anwesenheit der S-Cl-Bindung im Molekül stark eingeschränkt ist. Als Ausgangsverbindung bietet sich (2) an, das mit HCl bei - 80°C umgesetzt wird. Die Reaktion führt sofort zur Bildung eines weißen Festkörpers, der als (CF₃SN)₄ identifiziert werden kann. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist außer den Signalen der Ausgangssubstanz und einer geringen Menge CF₃SCl ein Signal bei -74,4 ppm zu beobachten,

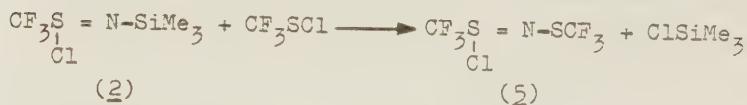
das unter Bildung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NCl}$ verschwindet.



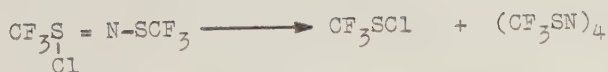
Das Signal bei -74,4 ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum könnte einem $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NH}$ zugeordnet werden. Diese Vermutung beruht auf der Annahme, daß die Verbindung $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NH}$ eine ähnliche Verschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt wie die entsprechende Silylverbindung (2), was von Shreeve et al. ²⁴⁾ bei den Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NSiMe}_3$ und $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{NH}$ ebenfalls beobachtet wurde. Außerdem kann das gleiche Signal bei der Reaktion von CF_3SNH_2 mit Chlor beobachtet werden (siehe Kap. 2.1.2.1.).

2.1.1.2.4. Reaktion von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ mit CF_3SCl

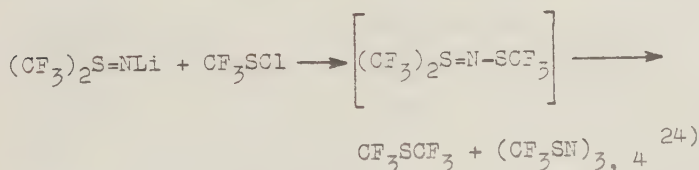
Das Ausgangsprodukt (11) erweist sich als sehr reaktionsträge gegenüber Schwefelchloriden, wie z.B. SCl_2 , S_2Cl_2 , CF_3SCl . Wannagat ²⁶⁾ führt diese Reaktionsträgheit der Si-N-Bindung auf eine verstärkte $d_\pi - p_\pi$ -Rückbindung zurück. Erst in Gegenwart eines starken Komplexbildners, wie z.B. AlCl_3 , können die Schwefelchloride an der Si-N-Bindung angreifen. Das gleiche Problem ergab sich bei dem schwefelreicheren Analogon von (11), dem $\text{CF}_3\text{SSN}(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁷⁾. (2) ist nicht so reaktionsträge wie sein Ausgangsprodukt (11). Die SiMe_3 -Gruppe kann durch CF_3SCl substituiert werden.



Die Reaktion läuft erst bei Raumtemperatur ab, was zu starken Verlusten durch Zersetzung der Ausgangs- und Endprodukte unter Bildung von $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ führt. Schwierigkeiten treten auch bei der Trennung des Reaktionsgemisches auf. Ein besserer Syntheseweg wird in Kapitel 2.1.2.2. beschrieben. Das entstandene S-Trifluormethyl-S-chlor-N-trifluormethylsulfenylsulfimid, (5), ist eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich ab -30°C zersetzt.



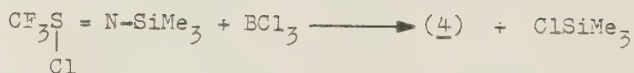
Analoge Zersetzung konnten Shreeve et al. ²⁴⁾ beim $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SCF}_3$ beobachten. Sie vermuteten einen Austausch der Oxidationsstufen der beiden Schwefelatome.



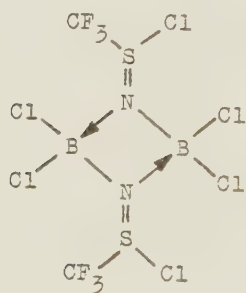
In Kapitel 2.2.1.2. wird auf einige Beobachtungen eingegangen werden, die dieser Vermutung widersprechen. Die entsprechenden Carboimide sind wesentlich stabiler ²⁴⁾. Dies läßt sich auch bei der zu (5) analogen Kohlenstoffverbindung $\text{CF}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{NSCF}_3$ feststellen. Es wird nichts über eine Zersetzung dieser Substanz berichtet, und sie kann bei 50°C über 18 Std. aus CF_3CN und CF_3SCl dargestellt werden ²⁵⁾.

2.1.1.2.5. Reaktion von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ mit BCl_3

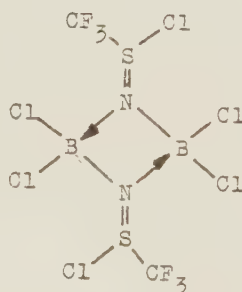
Setzt man BCl_3 mit (2) bei -40°C um, entsteht ein weißer Feststoff, der aus dem dimeren S-Trifluormethyl-S-chlorsulfimido-dichlorboran, $(\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{BCl}_2)_2$, (4), besteht.



(4) zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale bei -59,7 ppm und -60,0 ppm, was auf ein cis- und ein trans-Isomeres hinweist.

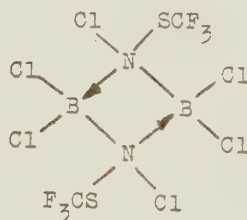
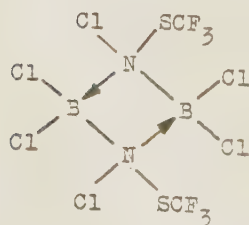


cis



trans

Eine Isomere Verbindung wurde 1976 von M. Häberlein ²⁸⁾ dargestellt. Er vermutete folgende Struktur:



Diese Verbindung wurde aus folgender Umsetzung isoliert:



Die von Häberlein ²⁸⁾ angegebenen ¹⁹F-, ¹¹B-, IR und Massenspektren, sowie die Elementaranalyse stimmen mit denen der Substanz (4) überein. In Kapitel 2.1.2. kann gezeigt werden, daß die oxidative Halogenierung nicht nur bei den silylierten Aminen abläuft, sondern auch bei den Aminen CF_3SNH_2 und $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ selbst. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Reaktion entgegen den Vermutungen von Häberlein ²⁸⁾ gemäß



(4)

verläuft.

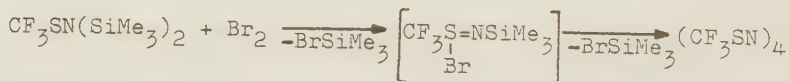
Von der Verbindung (4) existiert ein Kohlenstoff-analogen, das durch Addition von BCl_3 an CF_3CN dargestellt wurde ³⁰⁾. Es zeigt wie (4) ein cis- und ein trans-Isomeres, die im ¹⁹F-NMR-Spektrum als zwei dicht zusammenliegende Signale zu beobachten sind.

Der Syntheseweg über die oxidative Halogenierung hat auch hier wieder die Darstellung von Verbindungen

ermöglicht, die in der Kohlenstoffchemie durch Addition an die Dreifachbindung des CF_3CN erreicht werden können.

2.1.1.3. Reaktionen von $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Brom und Jod

Die Reaktion von $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Brom setzt erst bei Raumtemperatur ein. Als Endprodukt ist in der Reaktionsmischung nur $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ und BrSiMe_3 zu finden. Die Zersetzung des S-Trifluormethyl-S-brom-N-bromsulfimid sollte analog wie bei der Chlorverbindung (3) u.a. zu CF_3SBr und CF_3SSCF_3 führen. Da diese Produkte in der Reaktionsmischung nicht nachzuweisen sind, kann man annehmen, daß die entstehende Zwischenstufe nach dem ersten Schritt der oxidativen Halogenierung vor einer weiteren Substitution der zweiten SiMe_3 -Gruppe analog zu $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ zerfällt.

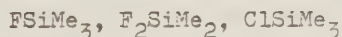
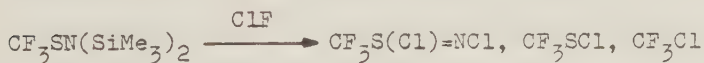


Die Reaktivität der Halogene gegenüber der N-Si-Bindung nimmt vom Fluor zum Jod hin ab. Ein $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NSiMe}_3$ kann nicht isoliert werden, sondern es reagiert sofort zum Endprodukt $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NF}$ weiter. Das $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ kann beim Einsatz von stöchiometrischen Mengen Chlor ohne Verunreinigung an Endprodukt $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NCl}$ dargestellt werden, und das $\text{CF}_3\text{S}(\text{Br})=\text{NSiMe}_3$ zersetzt sich vor einer weiteren Substitution am Stickstoff durch

Brom. Die Oxidationskraft des Jod reicht in diesem Fall nicht aus S^{II} in S^{IV} zu überführen. Die Ausgangsprodukte $CF_3SN(SiMe_3)_2$ und Jod können selbst nach Tagen unverändert zurückgewonnen werden.

2.1.1.4. Reaktionen von $CF_3SN(SiMe_3)_2$ mit ClF

Die Addition von ClF an CF_3CN führt zu einem gemischt halogenierten Carboimid $CF_3C(F)=NCl$ ²¹⁾. Die entsprechende Reaktion von (11) mit ClF ergibt keine analoge Verbindung. Die Reaktion verläuft unübersichtlich unter Bildung einer Vielzahl von Produkten, von denen einige nachgewiesen werden können.



2.1.2. Reaktionen der Amine $(CF_3S)_2NH$ und CF_3SNH_2 mit Chlor und Fluor

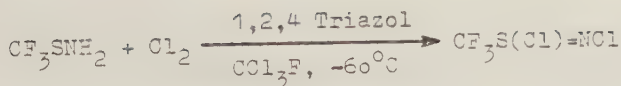
Nachdem die Reaktionen des silylierten Amins (11) mit Fluor und Chlor zu den entsprechenden Sulfimiden führt, ist es von Interesse, festzustellen, inwieweit der Mechanismus der oxidativen Halogenierung auf die Amine selbst übertragbar ist. Die größere Reaktivität der N-H-Bindung gegenüber Halogenen könnte hier zu anderen Ergebnissen führen.

Die Chlorierung von $CF_3SN(H)BCl_2$ durch Häberlein²⁸⁾ hatte, wie in Kapitel 2.1.1.2.5. gezeigt, zu einem Sulfimid geführt. Die Halogenierung der Amine CF_3SNE_2 und $(CF_3S)NH$ sollte ebenfalls zu den entsprechenden Sulfimiden führen.

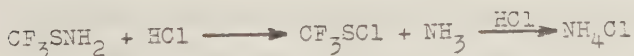
Ein Problem dieser Reaktionen stellt der geeignete HCl-Fänger dar. Wie in Kapitel 2.2. noch ausgeführt wird, eignen sich die Amine Me_3N , Et_3N und Pyridin, die standardmäßig angewandt werden, hier nicht.

2.1.2.1. Reaktionen von CF_3SNH_2 mit Chlor und Fluor

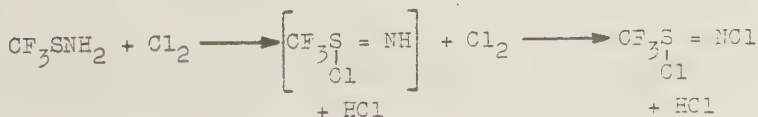
Setzt man CF_3SNH_2 mit Chlor unter Rühren bei $-60^\circ C$ in CCl_3F um, erhält man analog zur Reaktion von (11) mit Chlor als Endprodukt (2).



1,2,4-Triazol erweist sich hier als geeigneter HCl-Fänger. Die Endprodukte sind in seiner Gegenwart stabil und es läßt sich leicht abtrennen. Bei -60°C reagiert 1,2,4-Triazol jedoch so langsam mit HCl, daß sich folgende Nebenreaktion in störendem Ausmaß bemerkbar macht:



Als Übergangszustand ist hier analog zur Reaktion von (11) mit Chlor ein $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NH}$ zu vermuten. Bei $-74,4 \text{ ppm}$ ist im ^{19}F -NMR-Spektrum das Singulett einer Substanz zu beobachten, die sich unter Bildung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NCl}$ und einem CF_3 -, schwefel- und stickstoffhaltigen Polymer zersetzt. Das gleiche Signal, das unter Bildung der entsprechenden Folgeprodukte verschwand, konnte bei dem Versuch der Direkt Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NH}$ in Kapitel 2.1.1.2.3. beobachtet werden. Daher läuft die Chlorierung vermutlich folgendermaßen ab:



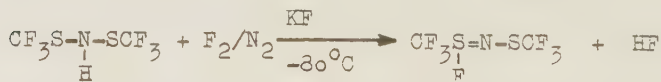
Bei der Umsetzung von CF_3SNH_2 mit Fluor bei -80°C ist das Produkt (1) nur in geringen Mengen zu beobachten. Die Dreiphasenreaktion zwischen Fluor (g), CF_3SNH_2 (l) und KF (s) als HF -Fänger bringt viele Nebenprodukte mit sich und ist in diesem Fall für die präparative Darstellung nicht geeignet.



Die oxidative Halogenierung läuft also auch bei dem Grundkörper von (11), dem CF_3SNH_2 , ab. Erschwerend wirkt hier die Bildung der Halogenwasserstoffe, die das Ausgangsmolekül in Parallelreaktionen angreifen können.

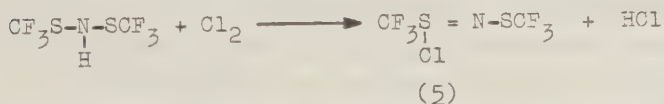
2.1.2.2. Reaktion von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ mit Fluor und Chlor

Die Reaktion von Fluor mit $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ führt zum $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{N}-\text{SCF}_3$ (6) (siehe auch Kap. 2.2.1.).



Als Nebenprodukt entsteht u.a. in größeren Mengen CF_3SF_3 .

Die Chlorierung von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ bei -40°C in Gegenwart von 1,2,4-Triazol erweist sich im Gegensatz zur Fluorierung als ausgezeichnete Methode (5) rein darzustellen. (siehe auch Kapitel 2.1.1.2.4.)



Die Reaktion läuft ohne Bildung von Nebenprodukten ab. (5) kann leicht vom entstehenden 1,2,4-Triazolhydrochlorid und vom Lösungsmittel CCl_3F abgetrennt werden. Diese Reaktion eröffnet die Möglichkeit Substanzen des Typs $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{R}$ darzustellen. Hier wäre die Reaktion der Amine $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}(\text{H})-\text{SCCl}_n\text{F}_{3-n}$ mit $n = 1, 2, 3$ interessant, um den Einfluß des elektronenziehenden Restes am Schwefel auf seine Oxidierbarkeit zu untersuchen.

2.2. Reaktionen des CF_3SNH_2 mit multifunktionellen Molekülen.

Im vorhergehenden Kapitel wurden Reaktionen gezeigt, bei denen die $\text{S}^{\text{II}}\text{-N}$ -Bindung in eine $\text{S}^{\text{IV}}\text{-N}$ -Doppelbindung umgewandelt wurde. Im folgenden sollen Reaktionen aufgeführt werden, die unter Erhalt der $\text{S}^{\text{II}}\text{-N}$ -Bindung ablaufen und zu einer Nachbarschaft der CF_3SN -Gruppe zu Schwefelatomen der Oxidationsstufe IV führen.

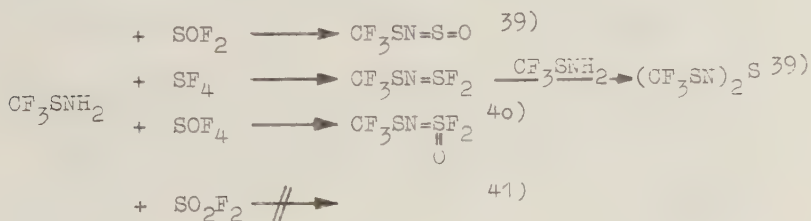
Der von J.M.Shreeve et al. ²⁵⁾ bei den Sulfimiden vermuteten leichten Austauschbarkeit der Oxidationsstufen des Schwefels widersprechen einige Beobachtungen, die näher in Kapitel 2.2.1.2. dargestellt werden.

2.2.1. Reaktionen des CF_3SNH_2 mit Schwefelhalogeniden der Oxidationsstufe IV und VI

2.2.1.1. Reaktion des CF_3SNH_2 mit SOCl_2

Reaktionen des CF_3SNH_2 mit Schwefeldifluoriden führen zur Bildung einer N-S-Doppelbindung. Über die Ringbildung wird in keinem Falle berichtet. Der übliche

HF-Fänger bei solchen Reaktionen ist NaF oder KF.
So laufen bereits bei tiefen Temperaturen folgende Reaktionen ab:



Beim Übergang von den Schwefelfluoriden auf die entsprechenden Schwefelchloride schaffen die HCl-Fänger Probleme. Ohne Basen laufen die Reaktionen teilweise nicht ab, oder das entstehende HCl führt zu Nebenreaktionen und zur Zerstörung der Endprodukte. Auf der anderen Seite zersetzen die üblichen Amine wie Trimethylamin, Triethylamin und Pyridin die entstehenden Produkte. So konnte Schott ³⁹⁾ zwar mit der oben erwähnten Reaktion $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{O}$ darstellen, aber der Versuch das leichter zugängliche SOCl_2 in Gegenwart von Triethylamin zu verwenden, führte nur zu CF_3SSCF_3 und anderen uneinheitlichen Reaktionsprodukten ⁴²⁾.

Im Gegensatz dazu sind in der CF_3SO_2 -Chemie Reaktionen mit SOCl_2 bekannt und leicht durchzuführen.



Die Reaktionsmischung wird am Rückfluß erhitzt und es wird kein HCl-Fänger benötigt ⁴³⁾.

Die Problematik in der CF_3SN -Chemie liegt also in der leichten Spaltbarkeit der $\text{S}^{\text{II}}\text{-N}$ -Bindung und in dem leichten Wechsel der Oxidationsstufe des S^{II} .

Das Problem kann durch die Verwendung sterisch gehinderter Amine wie Chinolin, Acridin oder 1,2,4 Triazol gelöst werden. So gelingt es ohne Nebenprodukte CF_3SNSO bei Raumtemperatur im offenen System darzustellen.



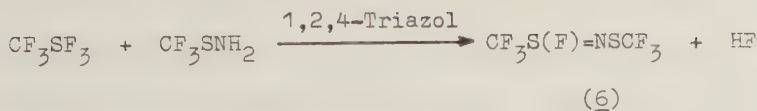
Die analoge Reaktion mit SO_2Cl_2 führt jedoch zu CF_3SCl , CF_3SSCF_3 , $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NCl}$, $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ und SO_2 . SO_2Cl_2 wirkt in diesem Fall wie bei der aromatischen Substitution oxidierend und chlorierend ⁴⁴⁾.

Die Anwendung der oben angeführten Amine eröffnet Reaktionsmöglichkeiten, die bisher nur zu Zersetzungsprodukten geführt haben.

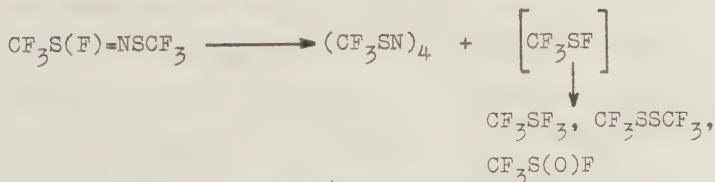
2.2.1.2. Reaktion von CF_3SNH_2 mit CF_3SF_3

Auch bei den Reaktionen von Aminen mit CF_3SF_3 beobachteten O. Glemser et al. ¹⁶⁾ keine Ringbildung, sondern erhielten als Endprodukt die entsprechenden Sulfimide. Mit der Reaktion von CF_3SNH_2 mit CF_3SF_3 kann das bereits in Kapitel 2.1.2.2. erwähnte S-Trifluormethyl-S-fluor-N-trifluormethylsulfenylsulfimid

rein dargestellt werden.

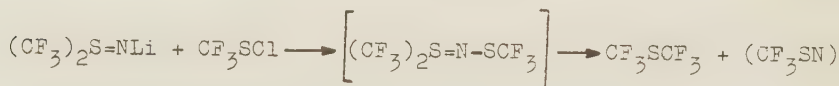


Bei dieser Reaktion entstehen keine Nebenprodukte, so daß sie der Fluorierung von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ zur Darstellung von (6) vorzuziehen ist. (6) ist eine farblose Flüssigkeit, die sich ab -20°C zu $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ und vermutlich CF_3SF zersetzt. In Glasapparaturen zerfällt CF_3SF sofort zu CF_3SF_3 , CF_3SSCF_3 und $\text{CF}_3\text{S(O)F}$ ³⁸⁾⁸⁹⁾. Für (6) kann daher analog zu den anderen N-Trifluormethylsulfenylsulfimiden folgender Zerfall angenommen werden.



Die halogenierten Sulfimide (1) und (3) sind so stabil, daß sie einige Minuten bei Raumtemperatur ohne nennenswerte Zersetzung gehandhabt werden können. Dies ist bei den N- SCF_3 -substituierten Sulfimiden

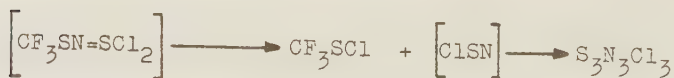
(5) und (6) nicht mehr möglich. Die Vermutung von J.M. Shreeve et al. ²⁴⁾, daß der Zerfall der SCF_3 -substituierten Sulfimide auf dem Austausch der Oxidationsstufen der Schwefelatome beruht, muß aber nach dem Vorliegen folgender Ergebnisse neu überdacht werden.



Die Silylverbindung (2) zerfällt analog, ein Austausch der Oxidationsstufen ist hier naturgemäß jedoch nicht möglich.



Die Beobachtung eines Signals bei - 65 ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum während der Zersetzung (Kap. 2.1.1.2.1.) deutet auf ein intermediär entstehendes monomeres CF_3SN ⁷⁾ hin, was einen intramolekularen Mechanismus, mithin eine 1,3-Wanderung des Chloratoms vermuten läßt. Eine analoge 1,3-Wanderung des Chloratoms kann beim Zerfall des vermutlich intermediär entstehenden $\text{CF}_3\text{S=NSCl}_2$ beobachtet werden (Kap. 2.2.2.2.2.).



In der Carboimidchemie ist diese 1,3-Chlorwanderung beim $\text{CH}_3\text{C(O)N=CCl}_2$ bekannt ⁷¹⁾.



Eine Absicherung der Vermutung, daß in den SCF_3 -substituierten Sulfimiden eine Halogen- oder auch CF_3 -Gruppenwanderung bei der Zersetzung stattfindet, wäre durch weitere Untersuchungen an SCClF_2 - und SCCl_2F -substituierten Sulfimiden zu erreichen. Die Zerfallsprodukte dieser Verbindungen gäben Aufklärung über den Zersetzungsmechanismus. Z.B.



beim Austausch der Oxidationsstufen, oder



bei 1,3-Chlorwanderung oder intermolekularem Mechanismus.

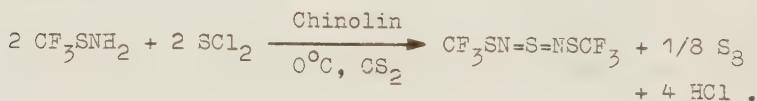
2.2.2. Reaktionen von CF_3SNH_2 mit Schwefelhalogeniden der Oxidationsstufe I und II

Die vorangehend beschriebenen Schwierigkeiten mit den HCl-Fängern mögen die Ursache dafür sein, daß in der Literatur nichts über Reaktionen von CF_3SNH_2 mit SCl_2 und S_2Cl_2 berichtet wird, obwohl Reaktionen von S_2Cl_2 mit sekundären organischen Aminen bereits 1895 durchgeführt wurden ⁴⁵⁾.

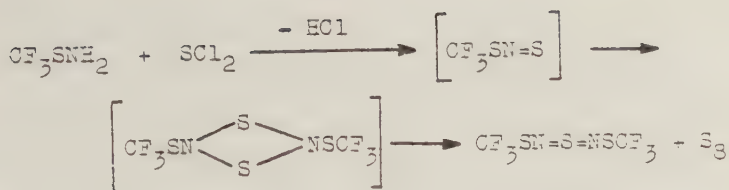
Hier brachte Chinolin als HCl-Fänger überraschende Ergebnisse.

2.2.2.1. Reaktion von CF_3SNH_2 mit SCl_2

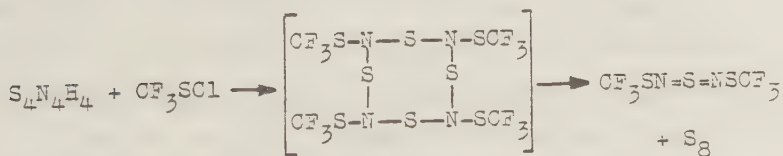
Die Reaktion von CF_3SNH_2 mit SCl_2 in CS_2 in Gegenwart von Chinolin führt zu folgenden Produkten:



Als primäres Produkt sollte man ein Sulfinylamin erwarten. Ein entsprechendes Produkt R-N=S mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ wurde von P. Tavs ⁴⁶⁾ vermutet und durch eine Diels-Alder-Reaktion mit 2,3 Dimethylbutadien abgefangen. Legt man den von Inamoto et al. ⁴⁷⁾ beim Zerfall der Thiosulfinylamine vermuteten Mechanismus zugrunde, müßte bei der oben angeführten Reaktion folgendes ablaufen:



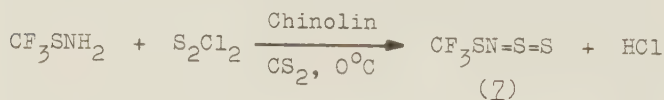
Es zeigt sich also, daß ein eventuell intermediär entstandenes Trifluormethylsulfenylsulfinyllamin wie Sulfinyllamine mit organischen Resten instabil ist⁴⁸⁾⁴⁹⁾. Ebenso ist es möglich, daß analog zu Beobachtungen von B.D. Stone und M.L. Nielsen⁵⁰⁾ bei der Reaktion von Methylamin mit SCl_2 ein achtgliedriger Ring entstanden sein kann. Ein Kontrollversuch mit $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ und CF_3SCl zeigt jedoch, daß die SCF_3 -Gruppe nicht in der Lage ist, ein entsprechendes Ringsystem zu stabilisieren.



2.2.2.2. Reaktion von CF_3SNEH_2 mit S_2Cl_2 , Bildung des Thiosulfinyllamins

Im Gegensatz zum sekundären Amin $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ reagiert das primäre Amin CF_3SNEH_2 mit SCl_2 und S_2Cl_2 in Gegen-

wart von Triethylamin nur zu Zersetzungsprodukten. Erst der Einsatz von Chinolin als HCl-Fänger und CS_2 als Lösungsmittel führte bei der Reaktion von CF_3SNH_2 mit S_2Cl_2 zu einem neuen Produkt, dem Trifluor-methylsulfenylthiosulfinylamin, $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}$, (7).

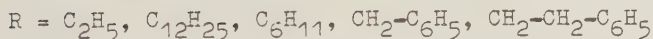


Das erste Thiosulfinylamin wurde 1974 von D.R.H. Barton und M.J. Robson ⁵¹⁾ dargestellt. Sie setzten N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit S_2Cl_2 um und erhielten das entsprechende Thiosulfinylamin. Japanische Arbeitsgruppen haben sich dann intensiv mit arylsubstituierten Thiosulfinylaminen beschäftigt und deren Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. ⁵²⁾⁻⁵⁷⁾ Zusammenfassend hierüber berichten G.W. Kutney und K.Turnbull ⁴⁸⁾. Die generelle Methode zur Darstellung der Thiosulfinylamine geht von S_2Cl_2 und dem entsprechenden Amin aus. Es scheint unwahrscheinlich, daß das S_2Cl_2 hier in der Form des Thiotionylchlorids $\text{S}=\text{SCl}_2$ reagiert. Diese Form konnte bisher nur in der Argon-Matrix unter UV-Bestrahlung beobachtet werden. Massenspektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur ergaben keine Hinweise auf eine $\text{S}=\text{SCl}_2$ -Form ⁵⁸⁾⁻⁶⁰⁾.

Primäre Amine haben grundsätzlich drei Möglichkeiten mit S_2Cl_2 zu reagieren.

Erste Reaktionen von Ethylamin mit S_2Cl_2 führten A. Michaelis und K. Louxembourg ⁴⁵⁾ durch, die ein

rotes Öl erhielten, dem sie die Formel $C_2H_5NS_2$ zuschrieben. Diese und andere um die Jahrhundertwende durchgeführten Versuche ⁶¹⁾ griffen M. Becke-Goehring und H. Jenne ⁶²⁾ 1959 auf und erhielten bei der Umsetzung von primären Aminen in großer Verdünnung mit S_2Cl_2 N,N'-Dialkylcyclotetraschwefeldiimide bzw. Polymergemische ⁶³⁾.

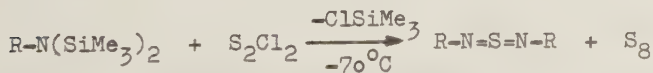


Ein zwölfgliedriges Ringsystem erhielten Roesky et al. ⁶⁶⁾ bei folgender Umsetzung.



Versuche, das entsprechende $CF_3SN(SnMe_3)_2$ zu synthetisieren, scheiterten. Das $CF_3SN(SiMe_3)_2$ reagiert mit S_2Cl_2 nicht.

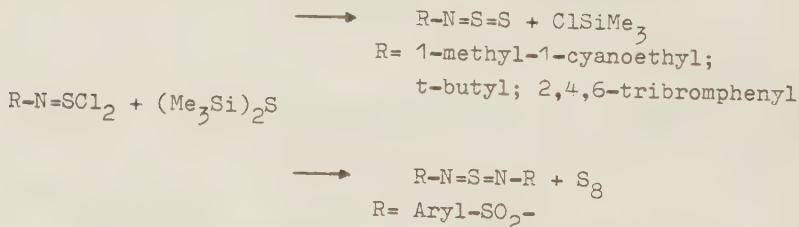
Eine andere Reaktionsmöglichkeit der bifunktionellen Amine mit S_2Cl_2 beobachteten R. Mayer, E. Östereich und S. Bleich ⁶⁴⁾.



R = n-butyl, n-propyl, methyl, ethoxy-, Cl-, Br-, substituierte Phenylreste.

Die dritte Möglichkeit der primären Amine mit S_2Cl_2 zu reagieren ist die bereits oben erwähnte Bildung der Thiosulfinylamine.

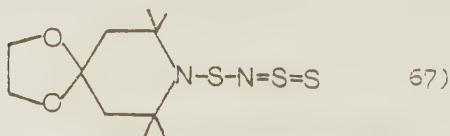
Eine andere Darstellungsmethode für Thiosulfinylamine wandten Y.G. Shermolovich, V.V. Vasil'ev und L.N. Markovskii ⁶⁵⁾ an.

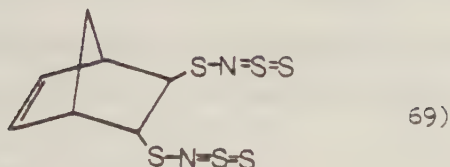
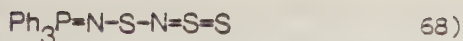


Im Fall des CF_3SO_2 -substituierten S,S-Dichlorsulfimids konnten sie nur das entsprechende Schwefeldiimid als Zersetzungsprodukt des wahrscheinlich intermediär entstehenden Thiosulfinylamins isolieren.

Zusammenfassend ⁵¹⁾⁵²⁾⁶⁵⁾ wurde über die Stabilisierung der N=S=S -Gruppe bemerkt, daß hierfür Substituenten notwendig sind, die Elektronendonoreigenschaften und die Fähigkeit die N=S=S -Gruppe abzuschirmen zeigen.

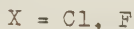
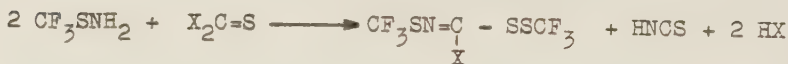
Besonders geeignet scheint der zweiwertige Schwefel in Nachbarschaft zur N=S=S -Gruppe zu sein. So sind folgende Verbindungen stabil.



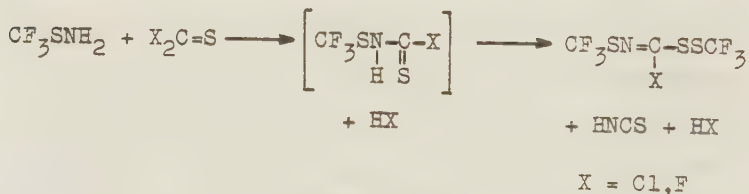


In die Reihe dieser Verbindungen gehört auch das neu dargestellte $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ mit dem bisher sterisch anspruchlosesten Substituenten am Stickstoff der $\text{N}=\text{S}=\text{S}$ -Gruppe. Der Stabilisierungseffekt liegt hier vermutlich in der Beteiligung der freien d-Orbitale des Schwefels der CF_3S -Gruppe am Mesomeriesystem der $\text{N}=\text{S}=\text{S}$ -gruppierung. Trotz der benachbarten elektronenziehenden CF_3 -Gruppe scheint eine Elektronenverschiebung in das $\text{N}=\text{S}=\text{S}$ -System stattzufinden. So liegt die Verschiebung der CF_3 -Gruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum mit $-48,2$ ppm zu tiefen Feld hin verschoben. Normalerweise sind die Signale von $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}$ -Gruppierungen im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -51 bis -55 ppm ³⁾ zu erwarten. Eine entsprechende Tieffeldverschiebung beobachteten H.E. Borowski und A. Haas ⁹⁰⁾ bei der Bildung des Kations $((\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2)^+$. Bei der Additionsverbindung von $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ mit Cyclopentadien, bei der das Doppelbindungssystem aufgehoben ist, ist eine für $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}$ -Gruppen übliche Verschiebung von $-52,09$ ppm bzw. $-53,30$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum zu beobachten. (siehe Kapitel 2.2.2.2.3.)

Im Fall des $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ ist das isostrukturelle Molekül $\text{CF}_3\text{SN}=\text{C}=\text{S}$ in der Kohlenstoffchemie nicht bekannt. Thiophosgen und Difluorthiophosgen reagieren nicht in analoger Weise mit CF_3SNH_2 ²⁹⁾.



Vermutlich dimerisiert das nach der einfachen Substitution am Stickstoff entstehende Molekül.

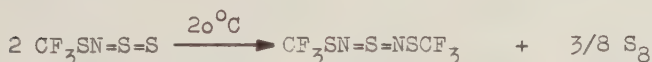


Ebenso konnte bisher die zum $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SCF}_3$, dem Zerfallsprodukt von $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$, analoge Kohlenstoffverbindung, das Bis(trifluormethylsulfonyl)carbodiimid, nicht dargestellt werden ⁷⁴⁾.

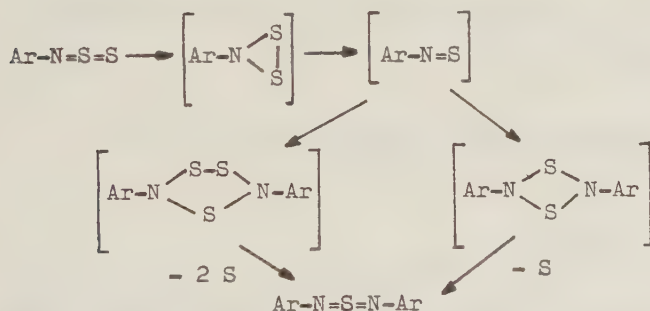
In der Schwefelchemie stabilisiert die CF_3S -Gruppe den Thiosulfinylaminorest und das entsprechende Schwefeldiimid. Bei den analogen Kohlenstoffverbindungen ist dies, wie die bisherigen Ergebnisse zeigen, nicht der Fall. Im Fall der Carboimide isomerisieren und oligomerisieren sie zu den Melaminderivaten ⁷⁴⁾ oder liefern im Fall der Isothiocyanate über Nebenreaktionen nicht die gewünschten Verbindungen ²⁹⁾.

2.2.2.2.1. Zerfall des $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$

Charakteristisch ist der Zerfall der bekannten Thiosulfinylamine in das entsprechende Schwefeldiimid und Schwefel ⁴⁹⁾⁵²⁾⁵³⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾. Analog zu diesen Beobachtungen zerfällt (2):



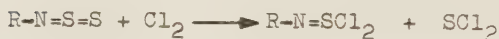
Inamoto et al. ⁵⁴⁾ vermuteten beim Zerfall der Thiosulfinylamine eine Ringzwischenstufe.



Ar = 2,4-diethyl-6-methylphenyl

2.2.2.2.2. Halogenierung des $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ mit Chlor
und HgF_2

G. Shermolovich et al. ⁶⁵⁾ berichten, daß Thiosulfinylamine mit Chlor zu den entsprechenden Dichlorsulfimiden reagieren:



Analoge Reaktionen sind in der Isocyanatchemie bekannt ⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷²⁾:

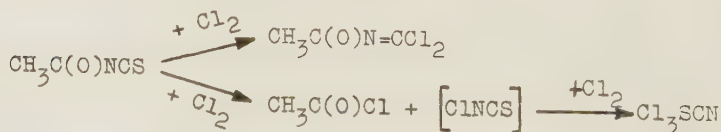


$\text{R} = \text{Aryl}-$

Bei der Chlorierung von (7) bei -30°C erhält man aber folgende Produkte.

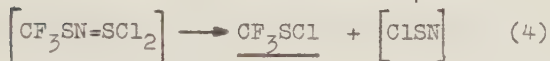
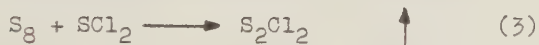
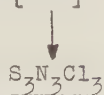
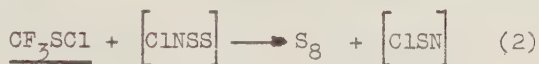
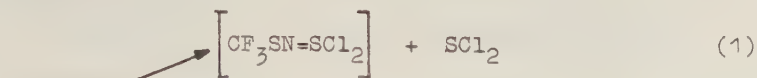


Vermutlich läuft hier die Reaktion ähnlich wie bei der Chlorierung der Acetylisothiocyanate ab ⁷¹⁾.



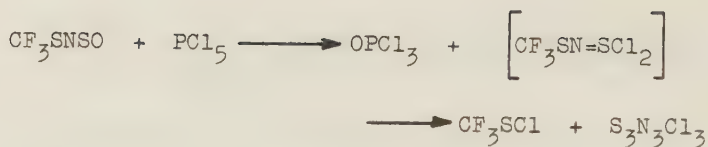


Analog würde dieser Mechanismus die Entstehung der Produkte bei der Chlorierung von (7) folgendermaßen erklären.



Der in Teilgleichung (4) angegebene Zerfall widerspricht der Vermutung von J.M. Shreeve et al. ²⁴⁾, daß beim Zerfall der SCF_3 -substituierten Sulfimide ein Austausch der Oxidationsstufen stattfindet (Kap. 2.2.1.2.). Legt man den vorgeschlagenen Mechanismus von J.M. Shreeve zugrunde, müßte bei der Reaktion $(\text{CF}_3\text{SN})_n$ entstanden sein, das aber in der Reaktionsmischung nicht nachgewiesen werden kann.

Der Versuch $\text{CF}_3\text{SN}=\text{SCl}_2$ aus der Umsetzung von CF_3SNSO mit PCl_5 zu erhalten führte ebenfalls zu CF_3SCl und $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$.



Nach Sheppard ⁷³⁾ lassen sich Isothiocyanate mit Quecksilberfluorid oder Silberdifluorid zu Isothiocyanatdifluoriden umsetzen. Z.B. :



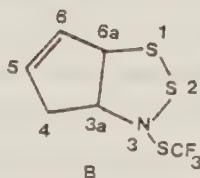
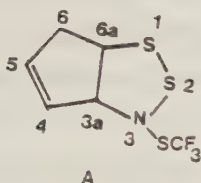
Analoge Umsetzungen mit (7) führten zu dem bereits bekannten Trifluormethylsulphenyliminoschwefeldifluorid ³⁹⁾ und HgS.



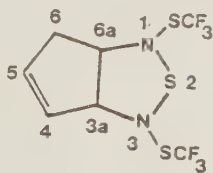
2.2.2.2.3. Cycloaddition von $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ an Cyclopentadien

Zur Absicherung der Struktur der Thiosulfinylamine führten schon Barton und Robson ⁵¹⁾ 1,3-dipolare Additionen durch. Als Reaktionspartner wählten sie Norbornadien und Cyclopentadien aus. Im Falle des Norbornadien stellten sie fest, daß das p-Dimethylamino-N-thiosulfinylanilin als typisches 1,3-dipolare Reagens ⁷⁵⁾ aus der exo-Richtung angreift. Die entsprechende Reaktion von (7) mit Norbornadien führt zu keinen isolierbaren Verbindungen. Erst die Um-

setzung mit Cyclopentadien ergibt ein Gemisch aus zwei Isomeren.



Obwohl sich die Umgebung der CF_3 -Gruppe in den beiden Molekülen erst nach der fünften Bindung unterscheidet, kann man im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale bei -52,09 ppm und -53,30 ppm im Verhältnis 6 : 4 beobachten. In diesem Fall kann auf eine Trennung der Isomeren verzichtet werden, da die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Gemisches gut zu interpretieren sind. Als Kontrollsubstanz wird das 1:1 Addukt von N,N'-Bis(trifluormethylsulfonyl)schwefeldiimid mit Cyclopentadien dargestellt.



Auch hier zeigen sich im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale bei -53,2 ppm und -53,47 ppm im Verhältnis 1:1. Eine weitergehende Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-

Spektren erfolgt in Kapitel 3.2.2. und 3.2.3. .

Auffällig ist die starke Hochfeldverschiebung der Signale der CF_3 -Gruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum, auf die bereits in Kapitel 2.2.2.2. hingewiesen wurde.

So erscheint das ^{19}F -NMR-Signal von (7) bei -48,20 ppm und die Signale von (8) bei -52,09 ppm und -53,30 ppm.

Dies entspricht einer Verschiebungsdifferenz von 3,89 ppm bzw. 5,1 ppm. Im Fall von $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ und der Verbindung (9) liegt diese Differenz bei 1,15 ppm bzw. 1,42 ppm. Die große Differenz im Fall der Reaktion von (7) mit Cyclopentadien unter Aufhebung des Doppelbindungsystems läßt eine starke Beteiligung des Schwefels der CF_3S -Gruppe daran vermuten.

2.3. Destabilisierende Wirkung der CF_3S -Gruppe auf Schwefel-Stickstoff-Ringsysteme

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß die CF_3S -Gruppe in $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ nicht in der Lage ist, Ringsysteme zu stabilisieren, sondern durch Beteiligung am Mesomeriesystem der Thiosulfinylaminogruppe das Monomere begünstigt. Daher ist es interessant zu sehen, ob die CF_3S -Gruppe überhaupt in der Lage ist S-N-Ringsysteme zu stabilisieren. Im folgenden werden Reaktionen exemplarisch an $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$, $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ durchgeführt, bei denen bereits vorgebildete S-N-Ringsysteme mit CF_3S -Gruppen substituiert werden sollen.

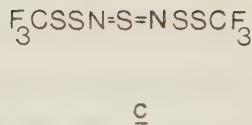
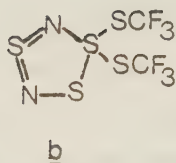
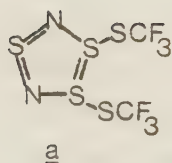
2.3.1. Wirkung der CF_3S -Gruppe auf $\text{S}_3\text{N}_2=$

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung CF_3S -substituierter S_3N_2 - Verbindungen diente das $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$, das leicht nach W.J. Jolly et al. ⁷⁶⁾ dargestellt werden konnte. Die Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ mit $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ verlief quantitativ gemäß:

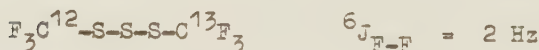


Es handelt sich bei (10) um eine rote ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 50°C bei 2 Torr.

Für das Molekül (10) lassen sich drei mögliche Strukturen aufstellen:

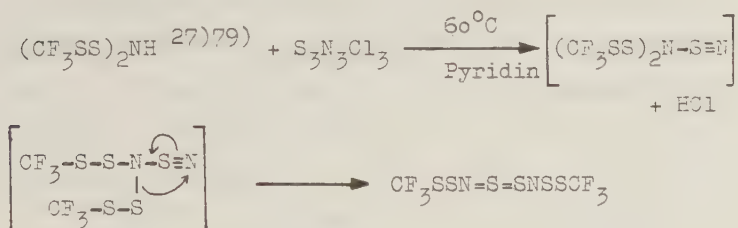


Die Struktur b hat als einzige der drei vorge-schlagenen Formeln magnetisch nicht äquivalente Stickstoffatome. Eine ^{15}N -NMR-Messung ist jedoch nicht möglich, da sich die Substanz während der benötigten Messzeit von einigen Stunden zersetzt. Eine Unter-suchung der ^{13}C -Satelitten im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt nur Singulettts. Als Kontrollsubstanzen dienen $\text{CF}_3\text{-S-S-S-S-CF}_3$ und $\text{CF}_3\text{-S-S-S-CF}_3$. Beim Trisulfan bewirken Fluor-Fluor-Fernkopplungen eine Aufspaltung der ^{13}C -Satelitten im ^{19}F -NMR-Spektrum zu Quartetts. Diese Kopplung ist beim Tetrasulfan nicht mehr zu be-obachten.



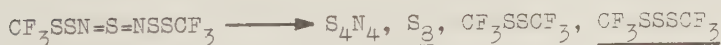
Bei mehr als drei Schwefelatomen ist keine Kopplung mehr aufzulösen, was Struktur b ausschließt. Zur Unter-scheidung zwischen Struktur a und c wird das Schwefel-diimid auf anderem Wege dargestellt. Es lag nahe, die Reaktion von A.Golloch und M.Kuss ⁷⁷⁾, die, wie von K. Westeppe ⁷⁸⁾ gezeigt werden konnte, auch auf

Trifluormethansulfenylamine anwendbar ist, in diesem Falle analog einzusetzen.



Bei dieser Reaktion entsteht ein mit (10) identisches Produkt. Damit kann die Struktur c für die Verbindung (10) als sicher angenommen werden.

Die Substitution der Chloratome am $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ durch $\text{CF}_3\text{S-}$ Gruppen führt somit zur Ringöffnung. Die S-N-Sequenz bleibt jedoch erhalten. Bei ähnlichen Ringöffnungsreaktionen des $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$, die von H.W. Roesky et al. ⁸⁰⁾ bei der Reaktion von $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ mit $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ beobachtet werden konnten, entstand S_4N_4 und $\text{Me}_2\text{N-S-NMe}_2$. Die Zersetzung von (10) erfolgt analog.

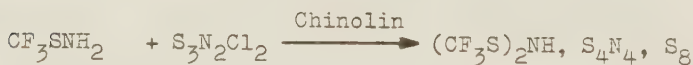


2.3.2. Reaktion von $S_3N_2Cl_2$ mit CF_3SNH_2

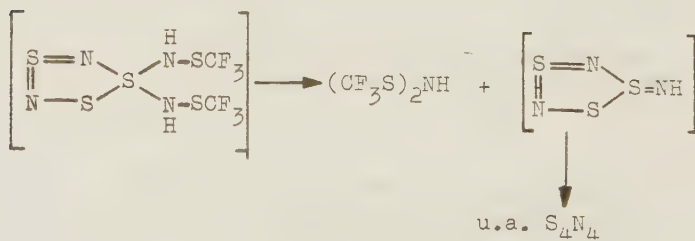
H.W. Roesky et al.⁸¹⁾⁸²⁾ synthetisierten durch Umsetzung von $CF_3SO_2NH_2$ mit $S_3N_2Cl_2$ folgende Ringverbindung.



Die analoge Reaktion mit CF_3SNH_2 führt nicht zu einer cyclischen Verbindung.



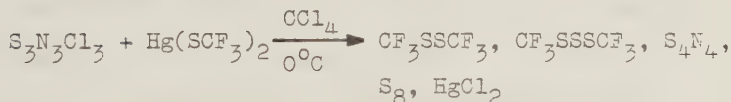
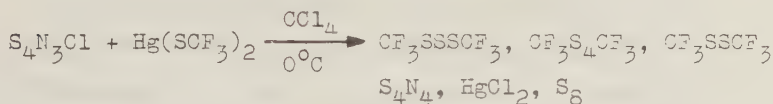
Die Bildung von $(CF_3S)_2NH$ ließe sich durch Anlagerung von zwei Molekülen CF_3SNH_2 an $S_3N_2Cl_2$ und anschließende Umlagerung erklären.



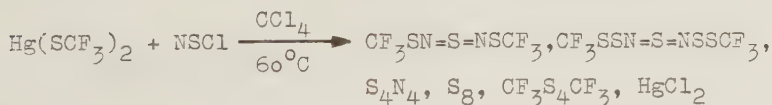
Die aufgeführte Reaktion hat den Nachteil bei Raumtemperatur nur langsam über mehrere Stunden abzulaufen. Ein Erwärmen ist nicht möglich, da sich ansonsten S_4N_3Cl ⁷⁶⁾ bildet.

2.3.3. Einfluß der CF_3S -Gruppe auf $\text{S}_3\text{N}_3\equiv$ und S_4N_3-

Als Ausgangssubstanzen wurden hier wieder die leicht zugänglichen ringförmigen Thiazylchloride $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ gewählt. Bereits bei 0°C setzen sich beide Substanzen glatt mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ um. In beiden Fällen entstehen jedoch nur Zersetzungsprodukte.

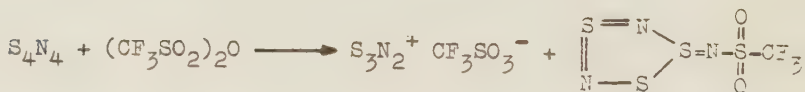


Ebenfalls scheitert der Versuch ein CF_3S -substituiertes S-N-Ringsystem über das entsprechende Monomere darzustellen.

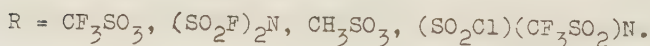


In keinem der aufgeführten Beispiele gelang es eine CF_3S -substituierte Ringverbindung zu isolieren. Es ist zu vermuten, daß die starke Beteiligung des Schwefels der CF_3S -Gruppe an benachbarten Doppelbindungssystemen in den Fällen des $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$, des monomeren NSCl und des $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ (siehe Kap. 2.2.2.1.) stets die linearen Schwefeldiimide bevorzugt hat entstehen lassen.

Die letzten drei Abschnitte haben gezeigt, daß bei dem Versuch S-N-Ringsysteme mit SCF_3 -Gruppe zu substituieren diese Ringsysteme zerstört werden. Hier treten zwei Probleme auf. Zum einen stabilisieren sich die Ringsysteme im Fall des $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ und des $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ durch die ionischen Strukturen $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}^+\text{Cl}^-$ und $\text{S}_4\text{N}_3^+\text{Cl}^-$. Eine analoge ionische Struktur läßt sich mit SCF_3 -Gruppen nicht verwirklichen. Mit dem stark elektronenziehenden Rest CF_3SO_2- läßt sich dieses Problem anscheinend lösen. So berichten H.W. Roesky und A. Hamza ⁹¹⁾ von folgender Umsetzung.



Mit $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ lassen sich ähnliche Produkte herstellen. ⁹²⁾



Zum anderen weichen die Systeme durch die starke Mesomeriebeteiligung des CF_3S -Schwefel auf lineare Doppelbindungssysteme aus (Kapitel 2.3.1.).

3. Spektroskopische Untersuchungen

3.1. Infrarotspektren

In den Infrarotspektren der neu dargestellten Verbindungen sind in allen Fällen die typischen starken C-F-Valenzschwingungen bei $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ und die mittelstarken CF_3 -Deformationsschwingungen bei $570-535 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ³³⁾³⁴⁾. Im Falle der Sulfimide ist die starke Absorption im Bereich von $1240 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ vermutlich der Valenzschwingung der S=N-Bindung zuzuordnen ²⁴⁾. Sie ist im Gegensatz zu den am Schwefel symmetrisch substituierten Sulfimiden zu kleineren Wellenzahlen verschoben und kann sich mit der CF_3 -Schwingung überlagern.

3.2. NMR-Spektren

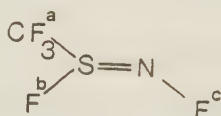
3.2.1. ^{19}F -NMR-Spektren

Die ^{19}F -NMR-Signale der $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}\text{N}$ -Verbindungen werden im Bereich von -51 bis -55 ppm erwartet ³⁾.

Im Gegensatz hierzu liegt die Verschiebung der CF_3 -Gruppe der Verbindung (10) bei $-48,2 \text{ ppm}$. Die Fluoratome werden durch die Nachbarschaft des N=S=S - Systems stark abgeschirmt.

Der Bereich der $\text{CF}_3\text{S}^{\text{IV}}$ -Verbindungen erstreckt sich von -55 bis -80 ppm ³⁷⁾.

Fluor - Fluor -Kopplungen konnten nur bei Substanz
(1) beobachtet werden.



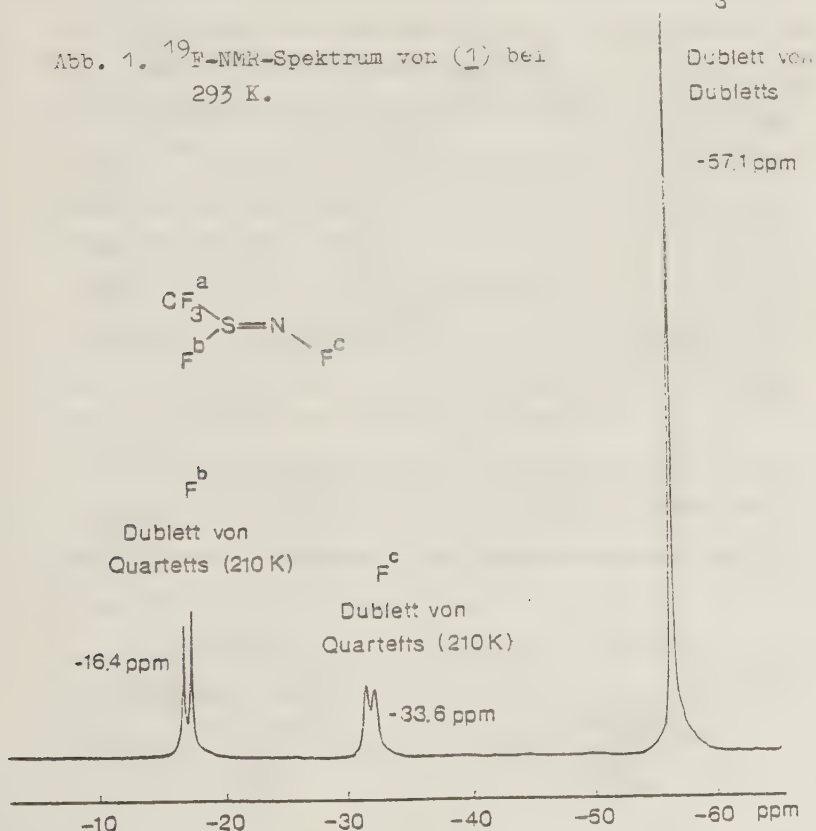
Die CF_3 -Gruppe ist im ^{19}F -NMR-Spektrum bereits bei Raumtemperatur als Dublett von Dubletts zu beobachten. Die Verschiebung dieser Signalgruppe beträgt $\delta = -57,1$. Es ist eine größere Kopplung von 31 Hz und eine von 4,5 Hz zu beobachten. Bei Sulfimiden des Typs $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{N}-\text{R}$ wurden von Glemser et al. ¹⁶⁾ Kopplungskonstanten von 1,9 - 2,3 Hz zwischen CF_3 und SF -Gruppe gemessen. Beim $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{F}$ beträgt diese Kopplungskonstante 4,3 Hz. Man kann also die kleinere Kopplung $^3J_{\text{F}^a\text{F}^b} = 4,5$ Hz zuordnen. Die Kopplung von 31 Hz entspricht dann $^4J_{\text{F}^a\text{F}^c} = 31$ Hz. Die Signale der S-F und N-F-Gruppe sind bei Raumtemperatur stark verbreitert. Außer einer Kopplung $^3J_{\text{F}^b\text{F}^c} = 158$ Hz ist keine weitere Aufspaltung bei Raumtemperatur zu beobachten. Man kann annehmen, daß die Signale aufgrund der Inversion am Schwefel verbreitert sind und keine Aufspaltung zeigen. Ähnliche Effekte sind beim CF_3SF_3 beobachtet worden ⁸⁸⁾. Bei -60°C kann die Inversion am Schwefel soweit eingefroren werden, daß auch die anderen Kopplungen zu beobachten sind. Beide Signalgruppen bei $-16,4$ ppm und $-33,6$ ppm

spalten zu Dubletts von Quartetts auf. Die Kopplung von 4,5 Hz ist bei der Signalgruppe bei -16,4 ppm zu beobachten, die daher der S-F-Gruppe zugeordnet werden kann. Entsprechend zeigt die Signalgruppe bei -33,6 ppm eine Kopplung von 31 Hz. Diese Signale können daher der N-F-Gruppe zugeordnet werden.

Bei Substanz (6) kann selbst bei -120°C keine Kopplung zwischen den Fluoratomen der CF_3 - und der S-F-Gruppe beobachtet werden. Lediglich das Signal der S-F-Gruppe bei -18,42 ppm, das bei Raumtemperatur sehr breit ist und nahezu im Grundrauschen verschwindet, wird ab -50 °C schärfer und ist gut zu beobachten.



Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von (1) bei 293 K.



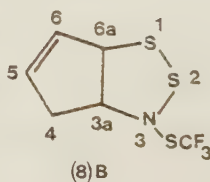
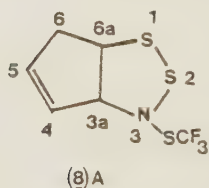
3.2.2. ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Substanzen (1) bis (7) wurden bei -40°C bis -60°C gemessen um eine Zersetzung der Substanzen während der Meßzeit zu verhindern.

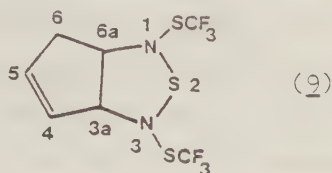
Die $\text{CF}_3\text{-S}^{\text{IV}}$ -Gruppierungen können als Quartetts im Bereich von 120 -124 ppm beobachtet werden. Die entsprechenden $\text{CF}_3\text{-S}^{\text{II}}$ -Gruppen zeigten Signale im Bereich von 128-130 ppm im Falle der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Substanzen. Eine zusätzliche Unterscheidung zwischen $\text{CF}_3\text{-S}^{\text{IV}}$ und $\text{CF}_3\text{-S}^{\text{II}}$ erlaubte die ^{13}C -F-Kopplungskonstante. So können bei $\text{CF}_3\text{-S}^{\text{IV}}$ $^1\text{J}_{\text{C-F}}$ -Kopplungskonstanten von 328-350 Hz, und bei $\text{CF}_3\text{-S}^{\text{II}}$ -Verbindungen $^1\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten von 304 -320 Hz beobachtet werden ³⁸). C-F-Kopplungen über zwei und drei Bindungen gaben im Falle der Substanzen (1) und (6) weitere Aufschlüsse über die Struktur der Moleküle. Besonders wichtig ist die Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren der Additionsverbindungen (8) und (9), die wichtige Aufschlüsse über die Struktur von (8) und damit über die Struktur der Verbindung $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ liefert.

^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen (8) und (9)

Für das Additionsprodukt (8) sind zwei Isomere möglich:



Im Falle der Addition von $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ an Cyclopentadien entsteht nur ein Produkt:



Das einfachere ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung (9) wird im folgenden zur Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zu den beiden Isomeren (8)A und (8)B benutzt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (9) zeigt C4 durch die Nachbarschaft der NSCF_3 -Gruppe und der Doppelbindung zu einem Wert von $\delta = 135,8$ verschoben, wogegen das Signal von C5 im üblichen Bereich bei 126,0 ppm erscheint.⁸⁷⁾

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomerengemisches (8) A,B zeigt entsprechend außer den Signalen der CF_3 -Gruppe vier Signale im Doppelbindungsbereich von 125 bis 140 ppm. Das am höchsten verschobene Signal bei 137,9 ppm kann analog zu C4 in (9) dem Kohlenstoffatom C4 in (8)A zugeordnet werden und das nächste bei 131,3 ppm C6 in (8) B, in beiden Fällen also dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom zunächst dem Brückenkopf. Der Einfluß des Stickstoffs zeigt über drei Bindungen keine große Wirkung mehr auf die Verschiebung, wie die geringe Verschiebungsdifferenz der Kohlenstoffatome C5 in allen drei Molekülen zeigt. Die Signale bei 128,1 und 127,4 ppm können C5 in (8) A,B zugeordnet werden. Die Brückenkopf-kohlenstoffatome in (9) zeigen eine Verschiebung von 90,4 ppm für C3a und 81,9 ppm für C6a. Analog hier -

zu erscheint C3a in (8) A bei 95,9 ppm und C3a in (8) B bei 86,5 ppm. Die Zuordnung von C3a in (8) B wird durch eine quartettähnliche Feinaufspaltung des Dubletts von C3a bestätigt. Sie entsteht durch die Nachbarschaft der CH₂-Gruppe und einer CH-Gruppe. Das entstehende Dublett von Triplets ist so überlagert, daß eine quartettähnliche Struktur entsteht. Da in (9) kein Schwefel an den Brückenkopfkohlenstoffatomen gebunden ist, fehlen die Signale im Bereich von 50 - 70 ppm, die im Spektrum von (8) zu finden sind. Das Signal bei 68,0 ppm kann C6a in (8) B und das Signal bei 57,5 kann C6a in (8) A zugeordnet werden. Durch die Nähe der Doppelbindung erscheint das Signal von C6a in (8)B zu höheren Frequenzen verschoben. Die Zuordnung wird wieder durch eine entsprechende quartettähnliche Feinaufspaltung bestätigt. Die CH₂-Gruppe C6 in (9) erscheint bei 40,0 ppm, analog hierzu können die Signale für C6 in (8) A bei 40,9 ppm und für C4 in (8) B bei 42,7 ppm beobachtet werden.

Die CF₃-Gruppe zeigt in allen drei Molekülen nahezu die gleiche Verschiebung. Eine unterschiedliche Verschiebung der CF₃-Gruppen von (8)A und (8)B konnte nicht beobachtet werden, obwohl sich im ¹⁹F-NMR-Spektrum eine Differenz von c,3 ppm zeigt.

Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von (9)

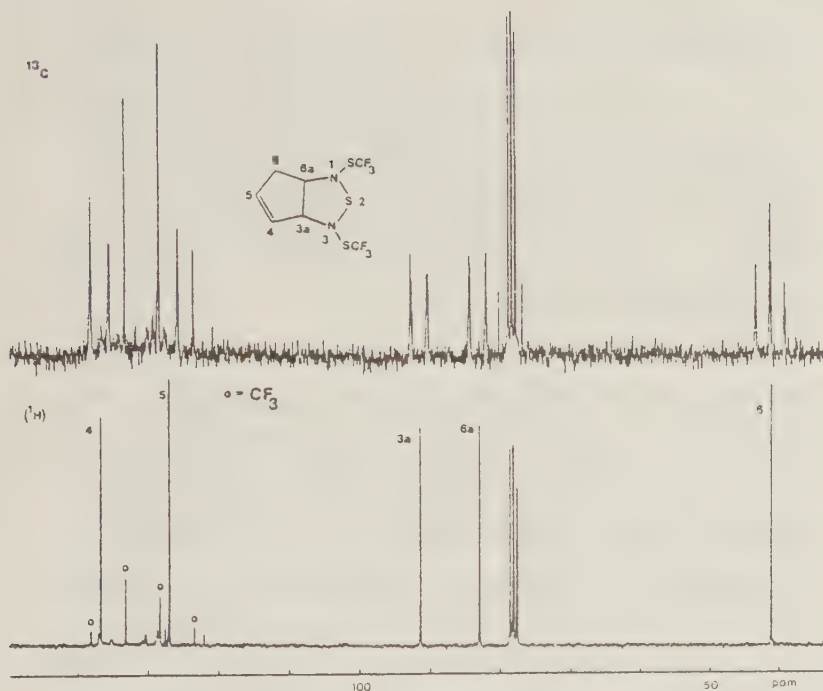
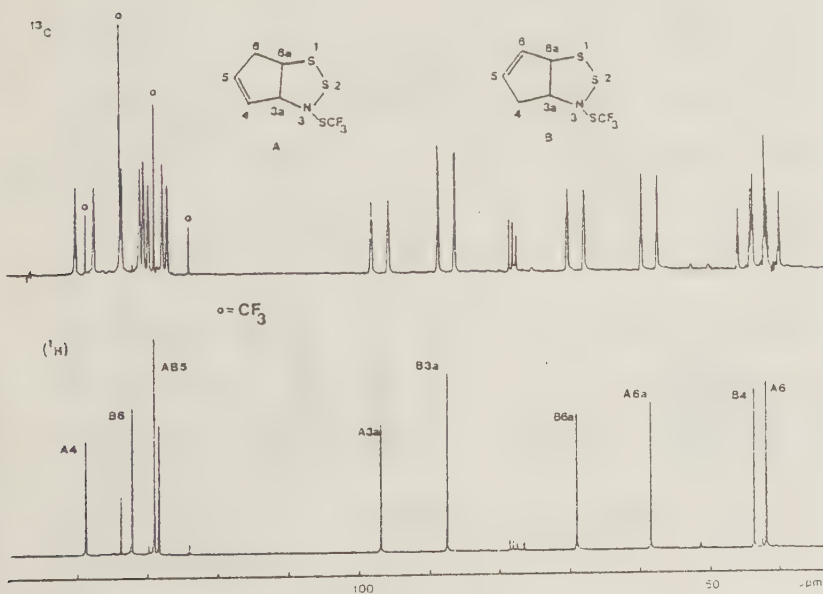


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von (8)A und (8)B



3.2.3. ^1H -NMR-Spektren

Die Trimethylsilylgruppen der Verbindung (2) erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum im normalen Bereich ⁸⁷⁾.

Wichtig zur Strukturaufklärung der Substanzen (8) und (9) sind die ^1H -NMR-Spektren, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

Im ^1H -NMR-Spektrum von (9) erscheinen die beiden magnetisch nicht äquivalenten Protonen an C6 bei 2,44 ppm und 2,88 ppm. Sie zeigen eine typische geminale Kopplung von 18,5 Hz ⁸⁷⁾. Entsprechend zeigt das Spektrum von (8) A,B vier Signalgruppen für die CH_2 -Gruppen bei 3,02 ppm, 2,94 ppm, 2,68 ppm und 2,25 ppm, wobei die zu höheren Frequenzen verschobenen Gruppen bei 3,02 ppm und 2,68 ppm den Protonen an C4 in (8) B zugeordnet werden können. Das Signal bei 4,72 im Spektrum von (9), das zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts aufgespalten ist, kann dem Proton an C6a zugeordnet werden. Der zusätzliche Einfluß der Doppelbindung zu der Nachbarschaft des Stickstoff verschiebt das Signal des Protons an C3a in (9) zu 5,02 ppm. Entsprechend können die Signale der an den Brückenkopfatomen gebundenen Protonen in (8) A,B folgendermaßen zugeordnet werden:

Proton an C6a in (<u>8</u>) A	4,53 ppm , S in Nachbarschaft;
Proton an C3a in (<u>8</u>) B	4,91 ppm , N in Nachbarschaft;
Proton an C6a in (<u>8</u>) B	5,01 ppm , S und Doppelbindung in Nachbarschaft;
Proton an C3a in (<u>8</u>) A	5,20 ppm , N und Doppelbindung in Nachbarschaft.

Die Protonen an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in (9) können den Signalen bei 5,66 ppm für C5 und bei 5,96 ppm für C4 zugeordnet werden. Die Signale der Protonen an C5 in (3) A,B überlagern sich und erscheinen bei 5,61 ppm. Die Multipletts bei 5,79 ppm und 6,6 ppm können den Protonen an C6 in (3) B bzw. an C4 in (3) A zugeordnet werden.

Die vorangegangenen Interpretationen der ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren können durch selektive Entkopplungsexperimente noch weiter abgesichert werden. Dies würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die angegebene Interpretation reicht aus, die vermuteten Strukturen bestätigen.

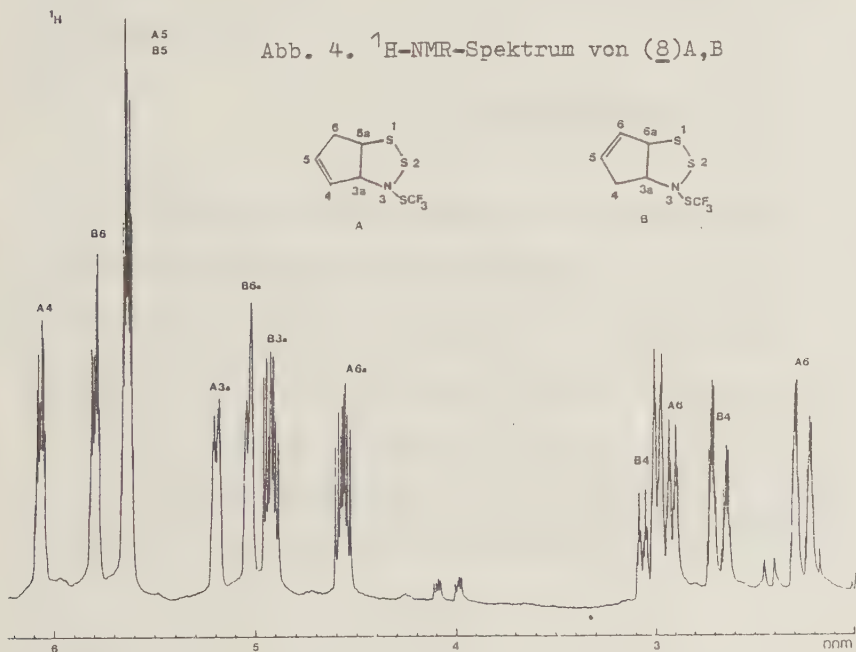
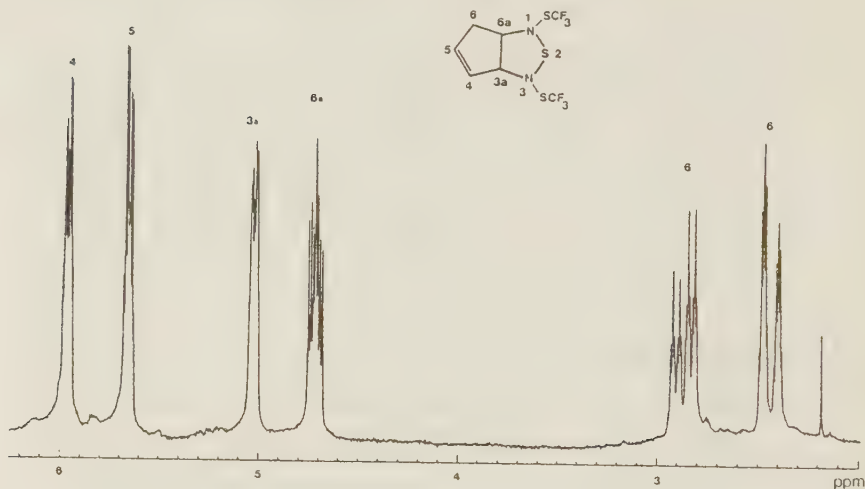


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum von (9)



3.2.4. Massenspektren

Zur Bestätigung der Strukturen der neu dargestellten Verbindungen wurden auch Massenspektren aufgenommen. Die Intensität der Molekülpeaks ist häufig sehr gering. Gemeinsam ist allen Spektren das Auftauchen der sehr intensiven Peaks CF_3^+ und SN^+ . Die einzelnen Abbau-muster sind im experimentellen Teil aufgeführt. Von den entsprechenden Chlorisotopenaufspaltungen wurde jeweils nur der größte Peak angegeben.

4. Experimenteller Teil

4.1. Ausgangsverbindungen

Die im folgenden nicht gesondert aufgeführten Substanzen sind käufliche Produkte.

SCl_2 und S_2Cl_2 wurden jeweils frisch destilliert.

Kaliumfluorid wurde bei 200°C im Vakuum und Chlor über P_4O_{10} getrocknet.

CF_3SNH_2 , $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ ⁸³⁾, CF_3SCl ⁸⁴⁾, $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ³⁶⁾, $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ ⁷⁶⁾, $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ ⁸⁵⁾ und $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ ⁸⁵⁾ wurden entsprechend der angegebenen Literaturvorschriften dargestellt.

Trifluormethylsulfenylbis(trimethylsilyl)amin, $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$, wurde nach D. Kortmann ⁹⁾ durch Reaktion von Hexamethyldisilazan und CF_3SCl hergestellt. Zu einem vierfachen Überschuß von 130g (0,8 mol) Hexamethyldisilazan werden bei -5°C 27,3 g (0,2 mol) CF_3SCl unter Rühren hinzukondensiert. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und das überschüssige Hexamethyldisilazan bei Normaldruck abdestilliert. Das zurückbleibende Produkt (11) kann bei $108^\circ\text{C}/100$ Torr fraktioniert werden.

CF_3SF_3 wurde nach D. Bielefeld ⁸⁶⁾ in einem kleinen V4A-Autoklaven (ca. 90 ml) aus 26,8 g (0,11 mol) HgF_2 , 5,6 g (0,08 mol) trockenem Chlor und 8,6 g (0,06 mol) CF_3SCl dargestellt. Die Mischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die flüchtigen

Produkte wurden durch eine Kühlfallenserie mit den Temperaturen -196°C , -110°C und -78°C getrennt. Das Produkt in Falle 2 (-110°C) wurde durch Zugabe von 5 g Eg vom überschüssigen Chlor gereinigt und nochmals umkondensiert. Das bei -78°C flüchtige Produkt war CF_3SF_3 . $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{SNSCF}_3$ wurde nach K. Westeppe ⁷⁸⁾ aus $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ und $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ dargestellt.

Für die Darstellung der Ausgangssubstanzen HgF_2 , CF_3SNH_2 , $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$, CF_3SCl danke ich den Herren Lügger und Barnke vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II.

Frau Bartholomäus danke ich für die Durchführung der z.T. explosiven Elementaranalysen.

Herrn Meißner und Herrn Vedder vom Lehrstuhl für anorg. Chemie II und Herrn Müller vom Lehrstuhl für analytische Chemie danke ich für die Bestimmung der Massenspektren.

Für die gaschromatographische Trennung der Substanz (1) danke ich Herrn Borowski vom Lehrstuhl für anorg. Chemie II. Herrn Bollmann und Herrn Wingender danke ich für die Messungen der IR-Spektren am Bruker IFS 85 FT-Gerät.

4.2. Analysenmethoden

Quantitative Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Lehrstuhls für anorganische Chemie II an der Ruhruniversität Bochum durchgeführt.

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 457 bzw. mit einem Bruker IFS 85 FT- Gerät aufgenommen. Zur Charakterisierung von Aussehen und Intensität der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark, br = breit, sh = Schulter .

^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{11}B -NMR-Spektren wurden an einem Bruker WM 250 FT-Spektrometer gemessen. Als interne Locksubstanz diente C_6D_6 oder CDCl_3 . Die Werte sind auf folgende Standardsubstanzen bezogen: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si TMS; ^{19}F CCl_3F ; ^{11}B BF_3 -Etherat.

^{19}F -NMR-Spektren wurden teilweise auf einem Bruker HX 60/5 NMR-Spektrometer gemessen. Als interne Locksubstanz diente C_6F_6 oder CCl_3F . Für Kopplungen werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett.

Die Massenspektren wurden auf einem Varian MAT-CH5 bzw. Varian MAT CH 7 mit einer Ionisationsenergie von 70 eV und einem Emissionsstrom von 100 μA aufgenommen.

Die gaschromatographischen Arbeiten wurden an den Geräten F 20 und F21 der Firma Perkin-Elmer mit Helium als Trägergas und WL- bzw. FI-Detektor ausgeführt.

4.3. Beschreibung der Versuche

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen sind die angegebenen Substanzen stets die Hauptprodukte. Die zum Teil geringen Ausbeuten erklären sich durch die hohen Verluste bei der Reinigung der Substanzen.

Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NF}$, (1)

Durch eine Lösung von 10 g (0,04 mol) $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 und 5 ml CH_3Cl werden bei -80°C 3g (0,08 mol) F_2 , 1:10 mit N_2 verdünnt, hindurchgeleitet. Das entstandene Produkt läßt sich zusammen mit dem entstandenen Me_3SiF bei -55°C vom Lösungsmittel abkondensieren. Die erhaltene Mischung muß gaschromatographisch getrennt werden. (20% DC 550 auf Chromosorb PAW, 45-60 mesh, 4,5 m, RT)

Ausbeute: 1,0 g (16 % d. Th.)

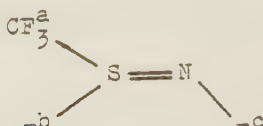
CF_5NS (153,06)

Elementaranalyse war nicht möglich, da die in Kapillaren eingeschmolzenen Proben stets explodierten.

NMR-Spektren bei -50°C : (^{19}F bei -100°C)

^{19}F

- 57,1 ppm, (d von d), F_a , $^3\text{J}_{\text{F}_a\text{F}_b} = 4,5 \text{ Hz}$
- 33,5 ppm, (d von q), F_c , $^4\text{J}_{\text{F}_a\text{F}_c} = 31 \text{ Hz}$
- 16,4 ppm, (d von q), F_b , $^3\text{J}_{\text{F}_b\text{F}_c} = 158 \text{ Hz}$

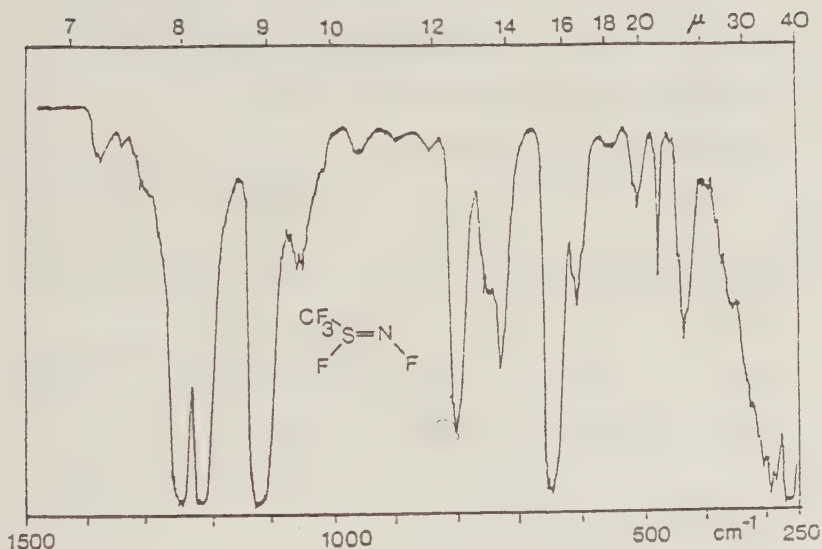


^{13}C 122,1 ppm, (q von d von d)

$$^1J_{\text{C-F}_a} = 335 \pm 2 \text{ Hz}$$

$$^2J_{\text{C-F}_b} = 46 \pm 2 \text{ Hz}$$

$$^3J_{\text{C-F}_c} = 45 \pm 2 \text{ Hz}$$



IR-Spektrum (Gas, 8 Torr)

1255(s), 1220(s), 1130(s), 1065(sh), 810(s), 750(sh),
740(m), 655(m), 520(w), 485(m), 445(m) cm^{-1}

Massenspektrum (Gasphase)

e/m	153	134	120	115	101	77	69	46
Bruchst.	M^+	CF_4SN^+	CF_3SF^+	CF_3SN^+	CF_3S^+	CFSN^+	CF_3^+	SN
rel.Int.	4	4	15	3	2	13	100	34

Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NCl}$, (3)

In einer Falle mit Kühlmantel werden bei -65°C 19,2 g (0,27 mol) Cl_2 vorgelegt. Unter Rühren werden 33,93 g (0,13 mol) $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ hinzugeotropft. Das entstandene Produkt kann durch Abkondensieren des Me_3SiCl bei -60°C gereinigt werden.

Ausbeute: 8 g (33% d. Th.)

$\text{CCl}_2\text{F}_3\text{NS}$ (185,93)

Sdp₇₆₀: ca. 60°C (Zers.)

Molmasse (Renault): $M_{\text{gef.}} = 185 \pm 4 \text{ g/mol}$

Ber.:	C 6,4	S 17,3	N 7,6
Gef.:	C 6,4	S 16,5	N 7,5

NMR-Spektren (-50°C):

^{19}F - 60,2 ppm (s)

^{13}C 122,9 ppm (q),

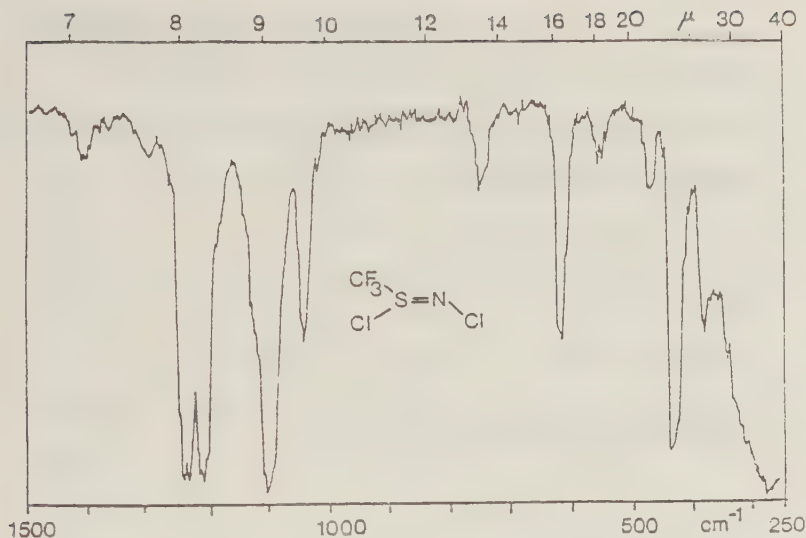
$^1J_{\text{C-F}} = 343 \pm 2 \text{ Hz}$

Massenspektrum (Gasphase):

e/m	185	150	136	116	115	101
Bruchst. M^+	M^+-Cl	CF_3SCl^+	ClSNCl^+	CF_3SN^+	CF_3S^+	
rel.Int.	2	28	3	63	7	2

81	69	46	
SNCl^+	CF_3^+	SN^+	
12	99	100	%

jeweils der größte Peak der entsprechenden Cl-Isotopenverteilung



IR-Spektrum (Gas, 5 Torr):

1250(s), 1240(s), 1215(s), 1110(s), 1045(m), 760(w),
620(m), 560(w), 475(w), 435(s), 380(w) cm^{-1}

Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{SiMe}_3$, (2)

In einer 100 ml-Falle mit Kühlmantel werden 5 g
(20 mmol) $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ vorgelegt. Unter Rühren
mit einem Magnetrührer werden bei -60°C langsam
1,46 g (20 mmol) Chlor hinzukondensiert. Das ent-
standene Trimethylchlorsilan wird von dem Produkt
bei -40°C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte
Falle abkondensiert.

Die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit ist wasser- und temperaturempfindlich. Kurzzeitiges Erwärmen auf Temperaturen über -10°C führt zur Zersetzung in Trimethyl-chlorsilan und $(\text{CF}_3\text{SN})_4$.

Ausbeute: 3,1 g (68 % d. Th.)

$\text{C}_4\text{ClF}_3\text{H}_9\text{NSSi}$ (223,67)

Ber.: C 21,5 H 4,0 N 6,2

Gef.: C 22,5 H 4,3 N 5,9

NMR-Spektren gemessen bei -50°C :

^1H 0,2 ppm (s)
 ^{13}C 123,7 ppm (q), CF_3 , $J_{\text{C-F}} = 349 \pm 2 \text{ Hz}$
 -0,07 ppm (q), SiMe_3 , $J_{\text{C-H}} = 119 \pm 2 \text{ Hz}$
 ^{19}F -72,7 ppm (s), CF_3 ,
 ^{29}Si 12,8 ppm, (dezett), $J_{\text{Si-H}} = 7 \pm 1 \text{ Hz}$

Massenspektrum (aus der Gasphase):

e/m	158	144	115	96	77
Bruchst.	$\text{CF}_3\text{SNSiMe}^+$	CF_3SNSi^+	CF_3SN^+	CF_2SN^+	CSN^+
rel. Int.	1	100	1	5	1

73	69	46	
SiMe_3^+	CF_3^+	SN^+	
10	3	3	%

Darstellung von $(\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{BCl}_2)_2$, (4)

Zu dem vorher beschriebenen Ansatz der Verbindung (2) in einer Teflonhahn bombe wird die stöchiometrische Menge BCl_3 (2,35 g; 20 mmol) hinzukondensiert. Die Mischung wird unter Schütteln auf Raumtemperatur erwärmt. Das entstandene Me_3SiCl wird im Vakuum abkondensiert. Das Produkt kann noch im Vakuum bei 60°C sublimiert werden, was die Ausbeute jedoch stark vermindert.

Ausbeute: 4,5 g (96 % d. Theorie)

NMR-Spektren:

^{13}C 122,7 ppm (q) $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 328 \text{ Hz} \pm 2 \text{ Hz}$

^{19}F -, ^{11}B -, IR-, Massenspektrum und Elementaranalyse stimmen mit den Angaben von Häberlein.²⁸⁾ überein.

Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{N}-\text{SCF}_3$, (5)

Zu 2,5 g (11,5 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ und 1 g (14,5 mmol) 1,2,4-Triazol in 40 ml CCl_3F werden unter Kühlung auf -50°C und Rühren portionsweise 0,81 g (11,5 mmol) Cl_2 kondensiert. Man rührt noch 30 min nach und kondensiert die Reaktionsmischung fraktioniert über -20°C , -80°C und -196°C gekühlte Fallen. In der -80°C - Falle sammelt sich das Produkt (5) und etwas CCl_3F . Durch eine zweite Umkondensation kann reines (5) erhalten werden.

Das Produkt ist stark temperaturempfindlich und sollte nicht über -40°C erwärmt werden.

Ausbeute: 0,85 g (30% d. Theorie)

$\text{C}_2\text{ClF}_6\text{NS}_2$ (251,45)

Ber.: C 9,5 N 5,5

Gef.: C 10,5 N 6,7

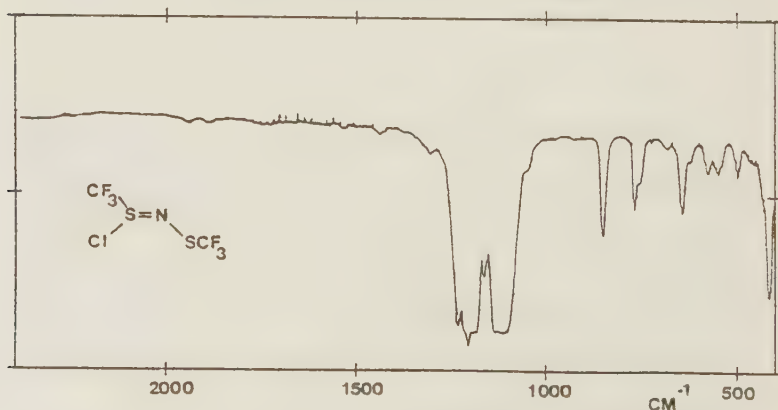
NMR-Spektren:

^{19}F - 65,4 ppm (s), $\text{CF}_3\text{S}^{\text{IV}}$
 - 51,1 ppm (s), $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}$

Massenspektrum (Gasphase):

e/m	251	216	202	182	136	133
Bruchst.	M^+	$\text{M}^+ - \text{Cl}$	$\text{CF}_3\text{SSCF}_3^+$	$\text{M}^+ - \text{CF}_3$	CF_3SCl^+	CF_3S_2^+
rel. Int.	100	2	20	7	18	6

115	101	82	69	64	
CF_3SN^+	CF_3S^+	CF_2S^+	CF_3^+	S_2^+	M^+ nur bei 10-facher Verstärkung sichtbar
7	13	7	100	10	%



IR-Spektrum (Gasphase, 5 Torr)

1228(st), 1200(st), 1160(m), 1112(st), 843(m), 762(m),
637(m), 571(w), 543(w), 493(w), 411(m) cm^{-1}

Bei der Aufnahme des IR-Spektrums tritt Zersetzung der
Substanz ein.

Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NSCF}_3$, (6)

Zu 2,9 g (0,025 mol) CF_3SNH_2 und 3,45 (0,05 mol)
1,2,4-Triazol in 20 ml CCl_3F wird ein Überschuß von
7,8 g (0,05 mol) CF_3SF_3 hinzukondensiert.
Die Mischung wird unter Rühren auf -30°C - -20°C
aufgetaut und 15 Minuten auf dieser Temperatur ge-
halten. Das entspannene Gemisch kann durch mehr-
maliges Umkondensieren über eine Kühlfallenreihe von
 -30°C , -80°C und -196°C gereinigt werden. Nach der
dritten Umkondensation sammelt sich in der -80°C
Kühlfalle das Produkt (6), das noch mit 5% CCl_3F ver-
unreinigt ist.

Ausbeute: 0,6 g (10 % d. Theorie)

$\text{C}_2\text{F}_7\text{NS}_2$ (235,05)

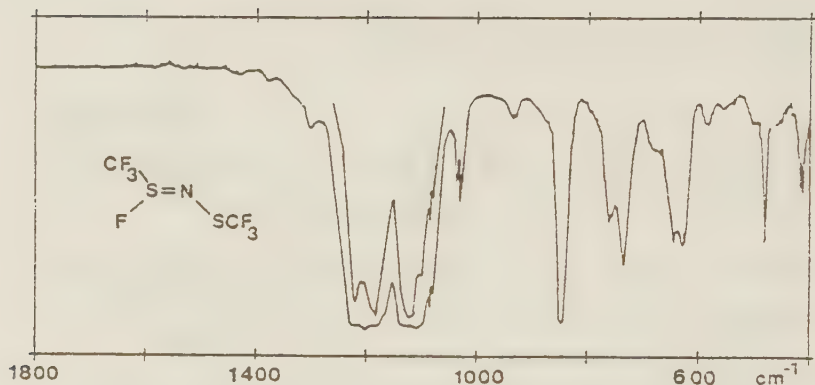
Ber.: C 10,2 H 0,0 N 5,9

Gef.: C 9,8 H 0,1 N 4,3

NMR-Spektren (-60°C):

^{19}F -18,42 ppm (s,br) S-F
 -51,30 ppm (s) $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}$
 -68,23 ppm (s,br) $\text{CF}_3\text{S}^{\text{IV}}$

^{13}C 122,9 ppm (q von d) $\text{CF}_3\text{S}^{\text{IV}}$, $^1J_{\text{CF}} = 342 \pm 2 \text{ Hz}$
 $^2J_{\text{CF}} = 30 \pm 2 \text{ Hz}$
 128,6 ppm (q) $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}$, $^1J_{\text{CF}} = 307 \pm 2 \text{ Hz}$



IR-Spektrum (Gasphase 5 Torr)

1299(w), 1221(s), 1185(s), 1121(s), 1084(s,sh), 1030(m),
 934(w), 845(s), 761(m), 734(m), 643(m), 626(m), 582(w),
 479(m), 411(m) cm^{-1}

Massenspektrum (Gasphase):

e/m	235	216	202	183	164
Bruchst.	M^+	$\text{M}^+ - \text{F}$	$\text{CF}_3\text{SSCF}_3^+$	$\text{CF}_2\text{SSCF}_3^+$	$\text{CF}_2\text{SSCF}_2^+$
rel.Int.	<1	21	39	7	2

147	145	133	114	69	64
CF_3SNS^+	CFSSCF_2^+	CF_2SS^+	CF_2SS^+	CF_3^+	S_2^+
2	7	11	18	100	14

Darstellung von $\text{CF}_3\text{S-N=S=S}$, (7)

Zu 10 g (0,08 mol) CF_3SNH_2 und 22,2 g (0,16 mol) Chinolin in ca. 50 ml CS_2 werden 11,8 g (0,08 mol) S_2Cl_2 in 50 ml CS_2 bei Raumtemperatur hinzuge tropft. Der entstandene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und die Lösung fraktioniert umkondensiert. In der -50°C - Falle sammelt sich eine rote Lösung, die nochmals bei -40°C fraktioniert wird. In der -90°C -Falle sammeln sich 3,0 g 98%ig reines CF_3SNSS .

Ausbeute: 3,0 g (19,7% d. Th.)

CF_3NS_3 (179,06)

Ber: C 6,7 N 7,8 S 53,6

Gef: C 6,75 N 7,9 S 52,8

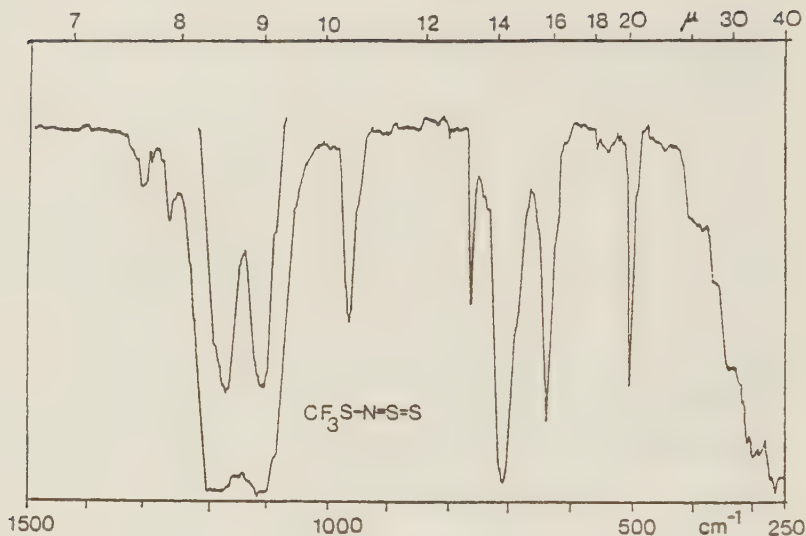
NMR- Spektren:

^{19}F - 48,2 ppm (s)

^{13}C 129,1 ppm (q), $J_{\text{C-F}}$ 312 $\pm$ 2 Hz

Massenspektrum:

e/m	179	110	101	82	78	69	64	46
Bruchst.	M^+	S_3N^+	SCF_3^+	SCF_2^+	S_2N^+	CF_3^+	S_2^+	SN^+
rel. Int.	74	79	2	4	34	36	46	100 %



IR- Spektrum:

1175(s), 1125(s), 965(w), 765(w), 715(s), 640(m), 505(m)
cm⁻¹.

Darstellung von CF₃SNSSC₅H₆, (8)A, (8)B

Zu 1,73 g (0,01 mol) CF₃SNSS in 10 ml Chloroform werden unter Eiskühlung 0,64 g (0,01 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien getropft. Nach 45 min wird das Lösungsmittel bei -30°C abkondensiert.

Ausbeute: 2,1 g (85 % d. Theorie)

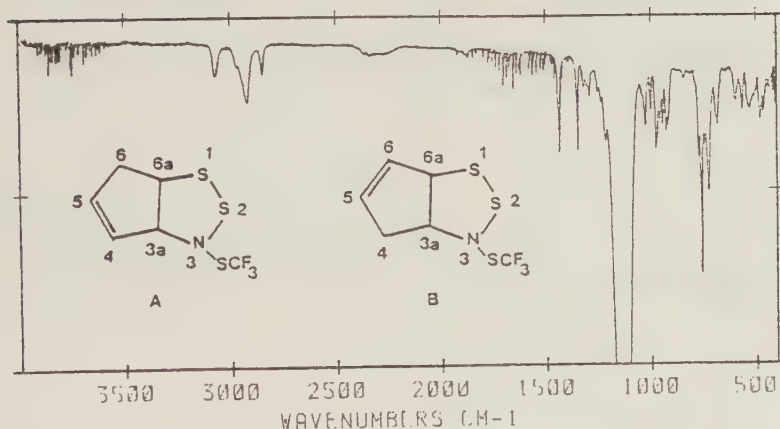
C₆H₆F₃NS₃ (245,17)

Ber.: C 29,4 H 2,4 N 5,7 S 39,2

Gef.: C 28,8 H 2,5 N 5,6 S 38,8

NMR-Spektren:

- ^{19}F - 52,09 ppm (s)
 - 52,30 ppm (s)
 ^{13}C s. Abb. 3. Kap. 3.2.2.
 ^1H s. Abb. 4. Kap. 3.2.3.



IR-Spektrum (1)

3068(w), 2917(w), 2844(w), 1433(m), 1345(m), 1138(s)
 973(m), 755(m), 719(m) cm^{-1}

Massenspektrum:

e/m	245	179	145	97	80	69
Bruchst. M^+	CF_3SNS^+	CF_3SNS^+	$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$	CF_3^+	
rel.Int.	21	27	10	10	29	13

66	53	39	
C_5H_5^+	C_4H_5^+	C_3H_3^+	
100	13	19	%

Darstellung von (9)

Zu 1,5 g (5,7 mmol) $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ in ca. 10 ml Chloroform werden unter Eiskühlung 0,38 g (5,7 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien getropft. Nach 45 min wird das Lösungsmittel bei -30°C im Vakuum abkondensiert.

Ausbeute: 1,7 g (90 % d. Theorie)

$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$ 328

Ber.: C 25,6 H 1,8 N 8,5

Gef.: C 27,7 H 2,5 N 8,7

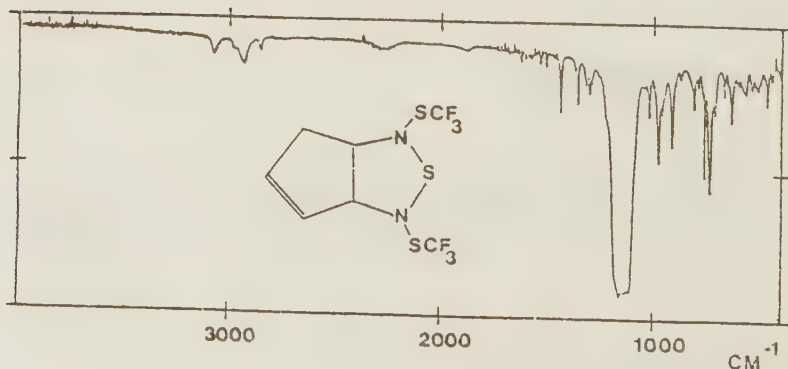
NMR-Spektren:

^{19}F -53,2 ppm (s)

-53,47 ppm (s)

^{13}C s. Abb. 2. Kap. 3.2.2.

^1H s. Abb. 5. Kap. 3.2.3.



IR-Spektrum (1)

1435(w), 1353(w), 1295(s), 1135(s), 1115(w), 973(m)
911(m), 806(m), 760(m), 738(m), 630(w) cm^{-1}

Massenspektrum:

e/m	328	296	227	202	181	101
Bruchst. M^+	M^+-S	M^+-SCF_3	$\text{CF}_3\text{SSCF}_3^+$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{NSCF}_3^+$	SCF_3^+	
rel.Int.	17	5	80	12	36	9

80	69	66	53	46	39
$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$	CF_3^+	C_5H_6^+	C_4H_5^+	SN	C_3H_3^+
69	58	68	41	39	100 %

Darstellung von $\text{CF}_3\text{SS-N=S-N-SSCF}_3$, (10)

In einem 250 ml-Kolben werden 9,4g (0,05 mol) $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ in ca. 50 ml CCl_4 (trocken) aufgeschlämmt. 20 g (0,05 mol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in 100 ml CCl_4 gelöst werden langsam hinzugetropft. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Das CCl_4 wird mit den Nebenprodukten langsam unter Druckverminderung bis 100 Torr abdestilliert. Die zurückbleibende tiefrote Flüssigkeit wird über eine kleine Zincke-Apparatur schnell bei ca. 0,1 Torr überdestilliert.

Ausbeute 8,4 g (0,026 mol) (53 % d. Theorie)

$C_2F_6S_5N_2$ (326,11) Schmp. - 32° C

Ber.: C 7,3 N 8,59 S 49,07

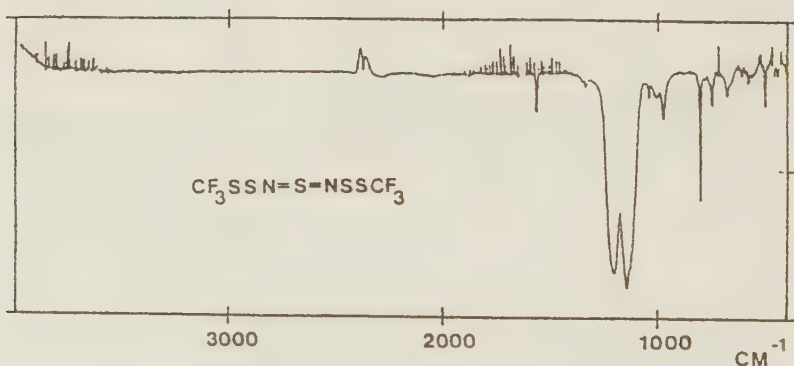
Gef.: C 7,6 N 8,6 S 43,7

NMR-Spektren

^{19}F - 45,4 ppm (s)

^{13}C 128,1 ppm (q) $^1J_{C-F} = 316 \pm 2$ Hz

^{14}N - 80,9 ppm (breit)



IR-Spektrum (1):

1528(w), 1309(s), 1296(s), 1160(w), 1098(w), 995(w),
960(w), 927(w), 754(m), 698(w), 627(w), 449(w) cm^{-1} .

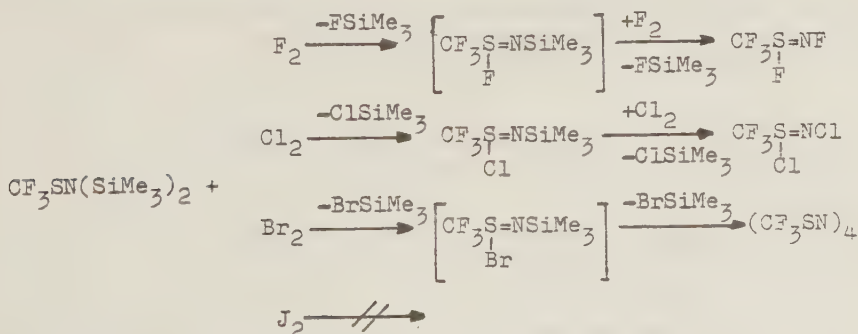
Massenspektrum:

e/m	326	280	225	179	133	124
Bruchst.	M^+	M^+-SN	M^+-SCF_3	CF_3SSNS^+	CF_3SS^+	$S_3N_2^+$
rel.Int.	20	20	10	16	6	10
110	101	82	78	69	64	46
S_3N^+	SCF_3^+	CF_2S^+	N_2S^+	CF_3^+	S_2^+	SN^+
2	3	21	100	34	14	74
						%

5. Zusammenfassung

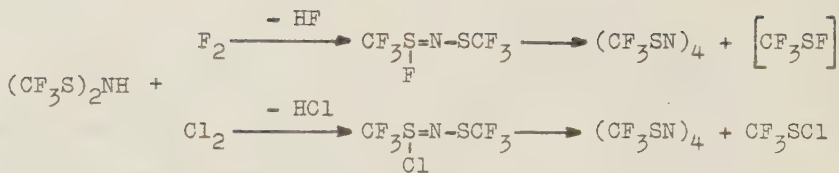
In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die erfolgreiche oxidative Halogenierung der $\text{CF}_3\text{S-N}$ -Gruppierung beschrieben.

Das Silylderivat $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert mit den Halogenen zu dem Primärprodukt S-Trifluormethyl-S-halogen-N-trimethylsilylsulfimid. Dieses Primärprodukt reagiert mit Fluor sehr rasch weiter, mit Chlor jedoch so langsam, daß es isoliert werden kann. Die Weiterreaktion mit Br_2 wird nicht beobachtet, da vorher Zersetzung zu $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ eintritt. Das Oxidationsvermögen des Jod reicht für diesen Reaktionstyp nicht aus.



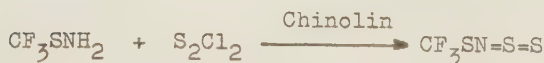
Die oxidative Halogenierung ist nicht auf die silylierten CF_3S -Amine beschränkt.

So können erstmalig am Stickstoff SCF_3 -substituierte Sulfimide synthetisiert und deren Zerfall studiert werden.



Das einheitliche Verhalten der oben genannten Verbindungen beim Zerfall zwingt die Zersetzung der von Shreeve et al. ²⁴⁾ postulierten Zwischenstufe $(\text{CF}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SCF}_3$ neu zu überdenken.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit können der Chemie der Trifluormethylsulfenylamine neue Impulse durch den Einsatz von sterisch gehinderten Stickstoffbasen als HCl-Fänger gegeben werden. So wird erstmals die erfolgreiche Umsetzung von CF_3SNH_2 mit Schwefel- und Schwefeloxychloriden beschrieben.



$\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ ist das bisher kleinste bekannte Thiosulfinylamin. Die Existenz des $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ kann als Anstoß dienen, die Stabilitätskriterien (sterisch anspruchsvolle Substituenten) neu zu überdenken.

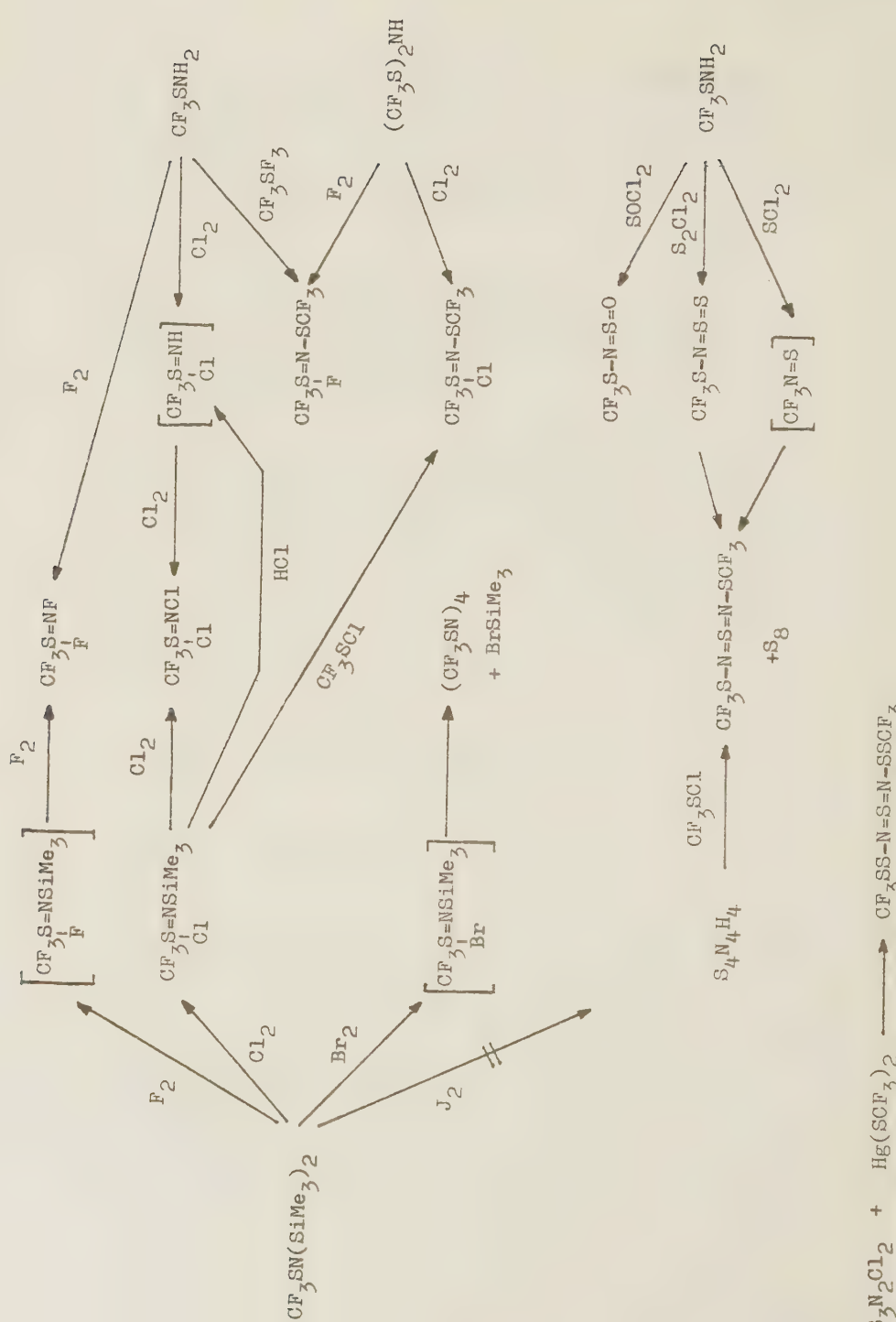
Die Struktur des $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ wird durch Cycloaddition an Cyclopentadien abgesichert.

Eine Tendenz des Diensystem im $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ zu oligo-

merisieren und Ringe auszubilden kann nicht beobachtet werden. Der Versuch, CF_3S -substituierte S-N-Ringsysteme darzustellen, führte zu Ringöffnung ($\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$) bzw. Zersetzungsprodukten ($\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$, $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$).



Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen zeigt nebenstehendes Schema.



6. Literaturverzeichnis

- 1) H.W. Roesky, Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 4, 15 (1982)
- 2) J.M. Shreeve, *ibid.*, 131
- 3a) A.Haas, "Perfluorhalogenorganoverbindungen des Schwefels" in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 9, Ergänzungswerk, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- b) A.Haas, U. Niemann, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 143 (1976)
- 4) A. Haas, Chemiker Ztg. 239 (1982)
- 5) Ch. Klare, Diplomarbeit 1982; Israel Fluorine Symposium 1983
- 6) A.Darmadi, A.Haas, K.Tebbe, Z. Naturforsch. 36b, 426 (1981)
- 7) E.W.Lawless, L.D.Harmann, Inorg. Chem. 7, 391 (1968)
- 7a) W.J.Gordon, H.G.Heal, J. inorg. nucl. Chem. 32, 1863 (1970)
- 8) G.Varwig, R.Mews, J.Chem.Res. 2744 (1977)
- 9) D.Bielefeld, A.Haas, Chem. Ber. 116, 1257 (1983)
- 10) D.Kortmann, Diplomarbeit 1976, Ruhr-Universität Bochum
- 11) D.H.R.Barton, R.H.Hesse, R.E.Markwell, M.M.Pechet, H.T.Toh, J.Am.Chem.Soc. 98, 3034 (1976)
- 12) W.C.Smith, C.W.Tulloch, R.D.Smith, V.A.Engelhardt, J. Am.Chem. Soc. 82, 551 (1960)
- 13) H.Schachner, W.Sundermeyer, J. Fluor. Chem. 18, 259 (1981)
- 14) R.C.Kumar, J.M.Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 103, 1951 (1981)
- 15) S.D.Morse, J.M.Shreeve, Inorg. Chem. 16, 33 (1977)
- 16) J.Stahl, R.Mews, O.Glemser, Z. Naturforsch. 33B, 1417 (1978)

- 17) B.C.Bishop, J.B.Hynes, L.A.Bigelow, J. Am. Chem. Soc. 86, 1827 (1964)
- 18) W.J.Chambers, C.W.Tullock, D.D.Coffmann, J.Am.Chem. Soc. 84, 2337 (1962)
- 19) J.B.Hynes, B.C.Bishop, P.Bandyopadhyay, L.A.Bigelow, J. Am. Chem. Soc. 85, 83 (1963)
- 20) A.Sekiya, D.D.DesMarteau, J. Am. Chem. Soc. 101, 7640 (1979)
- 21) A.Sekiya, D.D.DesMarteau, J. Org. Chem. 46, 1277 (1981)
- 22) E.C.Stump, C.D.Padgett, Inorg. Chem. 3, 610 (1964)
- 23) C.W.Tullock US Pat. 3,057,849, CA 58:P3315d
- 24) S.D.Morse, J.M.Shreeve, Inorg. Chem. 2169 (1978)
- 25) C.A.Burton, J.M.Shreeve, Inorg. Chem. 16, 1408 (1977)
- 26) U.Wannagat, Chemiker Ztg. 97, 105 (1973)
- 27) R.Walz, Diplomarbeit 1980
- 28) A.Haas, M.Häberlein, J. Fluorine Chem. 7, 123 (1976)
- 29) P.Gielow, A.Haas, Z. anorg. allg. Chem. 394, 53 (1972)
- 30) J.Chatt, R.L.Richards, D.J.Newmann, J. Chem. Soc. (A) 126 (1968)
- 31) F.Seel, R.Brudenz, W.Gombler, Chem. Ber. 103, 1701 (1970)
- 32) W.Gombler, F.Seel, J. Fluorine.Chem. 4, 333 (1974)
- 33a) G.R.A.Brandt, H.J.Emeleus, R.N.Haszeldine, J. Chem. Soc. 2549 (1952)
- b) S.N.Nabi, N.Sheppard, J. Chem. Soc. 3439 (1959)
- c) A.J.Downs, A.Haas, Spectrochimica Acta 23A, 1023 (1967)
- d) H.Bürger, A.J.Downs, A.Haas, G.Pawelke, H.Willner, Spectrochimica Acta 34A, 287 (1978)

- 34) J.E.Griffiths, D.F.Sturmann, Spectrochim. Acta
25A, 1355 (1969)
- 35) A.Haas, D.J.Oh, Chem. Ber. 100, 480 (1967)
- 36) E.H.Man, D.D.Coffmann, E.L.Muetterties, J. Am. Chem.
Soc. 81, 3575 (1959)
- 37) A.Haas in Gmelin Handbuch der anorg. Chemie,
8. Aufl. Bd. 12, Ergänzungswerk, Verlag Chemie,
Weinheim 1973
- 38) W.Gombler, Habilitationsschrift Bochum 1982
- 39) A.Haas, P.Schott, Chem. Ber. 101, 3407 (1968)
- 40) P.Gielow, A.Haas, Z. anorg. allg. Chem. 394, 53 (1972)
- 41) Gmelin Handbuch der anorg. Chemie, Ergänzungswerk
Bd. 9, Tl. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 133
- 42) P.Schott, Dissertation, Göttingen 1967
- 43) H.W.Roesky, G.Holtschneider, H.H.Giere, Z. Natur-
forsch. 25b, 252 (1970)
- 44a) R.Bolton, P.B.D. de la Mare, J. Chem. Soc. (B) 1044 (1967)
b) R.Bolton ibid. 712 (1968)
c) R.Bolton ibid. 714 (1968)
- 45) A.Michaelis, K.Luxembourg, Ber. dtsh. chem. Ges.
28, 165 (1895)
- 46) P.Tavs, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 1048 (1966)
- 47) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, Bull. Chem. Soc.
Jpn. 52, 2002 (1979)
- 48) G.W.Kutney, K.Turnbull, Chem. Rev. 82, 333 (1982)
- 49) R.Mayer, S.Bleisch, G.Damaschke, Z. Chem. 18, 323 (1978)
- 50) B.D.Stone, M.L.Nielsen, J.Am.Chem.Soc. 81, 3580 (1959)

- 51) D.H.R. Barton, M.J.Robson, J. Chem. Soc. Perkin I
1, 1245 (1974)
- 52) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, Bull. Chem. Soc.
Jpn. 52, 1998 (1979)
- 53) *ibid.* 52, 3615 (1979)
- 54) *ibid.* 52, 2002 (1979)
- 55) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto Tetrahedron Let.
293 (1977)
- 56) H.Kagami, S.Motoki, J. Org. Chem. 42, 4139 (1977)
- 57) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, Tetrahedron Let.
4575 (1975)
- 58) G.Holzmann, M.Feuerhahn, R.Minkwitz, G.Vahl, J.Chem.
Res. 5, 71 (1980)
- 59) M.Feuerhahn, G.Vahl, Chem. Phys. Lett. 65, 322 (1979)
- 60) B.M.Chadwick, J.M.Grzybowski, D.A.Long, J.Mol.
Struct. 48, 139 (1978)
- 61) T.G.Levi, Gazz. chim. ital. 61, 294 (1931)
- 62) M.Becke-Goehring, H.Jenne, Chem.Ber. 92, 1149 (1959)
- 63) R.C.Brasted, J.S.Pond, Inorg. Chem. 4, 1163 (1965)
- 64) R.Mayer, E.Oesterreich, S.Bleisch, Z.Chem. 16, 437 (1976)
- 65) I.G.Shermolevich, V.V.Vasil'ev, L.N.Markovskii,
J.Org. Chem. USSR 13, 664 (1977)
- 66) B.Krebs, M.Hein, M.Diehl, H.W.Roesky, Angew. Chem.
90, 825 (1978)
- 67) C.Tamura, K.Aiba, S.Sato, T.Hata, S.Morimura,
T.Yoshioka, Acta Crystallogr. Sect. B 33, 3918 (1977)
- 68) T.Chivers, R.T.Oakley, A.W.Cordes, P.Swepston,
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 35, (1980)

- 69) A.W.Cordes, H.König, M.C.Noble, R.T.Oakley,
Inorg. Chem. 22, 3375 (1983)
- 70) N.Kharasch, Org. Sulf. Comp., Vol. I, Pergamon
Press 1961
- 71) E.Kühle, B.Anders, G.Zumach, Angew. Chem. 79, 663
(1967), internat. Ed. 6, 646 (1969)
- 72) G.Dahms, A.Haas, W.Klug, Chem. Ber. 104, 2732 (1971)
- 73) W.A.Sheppard, J.Am. Chem. Soc. 87, 4338 (1965)
- 74) A.Haas, V.Plaß, Chem. Ber. 105, 2047 (1972)
- 75) Inter alia: M.R.Brinkman, C.W.Allen, J.Am.Chem. Soc.
94, 1550 (1972); A.C.Ocheschlager, L.H.Zalkow, J.Org.
Chem. 30, 4205 (1965); A.G.Anastassion, J.Org. Chem.
31, 1131 (1966); S.McLean, D.M.Findley, Tetrahedron
Let. 27, 2219 (1969); R.R.Fraser, Y.S.Lin, Canad.
J. Chem. 46, 801 (1969)
- 76) W.J.Jolly, K.D.Maguire, D.Rabinovich, Inorg. Chem.
2, 1304 (1963)
- 77) A.Gollock, M.Kuss, Z. Naturforsch. 27b, 1280 (1972)
- 78) U.Westeppe, Diplomarbeit Bochum 1981
- 79) A.Haas, J.Helmbrecht, E.Wittke, Z. anorg. allg.
Chem. 406, 185 (1974)
- 80) H.W.Roesky, M.Dietl, Angew. Chem. 85, 453 (1973)
- 81) H.W.Roesky, W.Schaper, O.Petersen, Th.Müller
Chem. Ber. 110, 2695 (1977)
- 82) H.W.Roesky, M.Dietl, Chem. Ber. 106, 3101 (1973)
- 83) A.Haas, M.E.Peach, P.Schott, Angew. Chem. 77, 458
(1965); internat. Ed. Engl. 4, 440 (1965)
- 84) C.W.Tullock, D.D.Coffman, J. Org. Chem. 25, 2016 (1960)

- 85) Inorg. Synth. 9, 105 (1967)
- 86) D.Bielefeld, Dissertation Bochum 1981
- 87) Pretsch, Clerc, Seidl, Simon, "Tabellen zur Struktur-
aufklärung organischer Verbindungen mit spektros-
kopischen Methoden", 2.Aufl., Springer Verlag 1981
- 88) W.Gombler, J. Fluorine Chem. 9, 233 (1977)
- 89) W.Gombler, Angew. Chem. 89, 740 (1977)
- 90) H.E.Borowski, A.Haas, Chem. Ber. 115, 533 (1982)
- 91) H.W.Roesky, A.Hamza, Angew. Chem. 88, 226 (1976)
- 92) H.W.Roesky, M.Dietl, Z. Naturforsch. 26b, 977 (1971)

Lebenslauf

Am 26. Februar 1956 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Heinz Kurt Walz und seiner Ehefrau Nora, geb. Smentek, in Gelsenkirchen geboren.

Nach der Volksschule (1962-1966) besuchte ich das mathematisch-naturwissenschaftliche Gauß-Gymnasium in Gelsenkirchen, wo ich 1974 meine Reifeprüfung ablegte.

Nach dem Wintersemester 1974/75 leistete ich meinen Grundwehrdienst ab und konnte mein Studium im Sommersemester 1976 fortsetzen. Nach der Diplom-Vorprüfung im Oktober 1977 schloß ich die Diplom-Hauptprüfung im Dezember 1980 durch die Abgabe meiner Diplomarbeit ab.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas befasse ich mich seit Anfang 1981 mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

